أسس الكيمياء الفيزيائية

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل



أسس الكيمياء الفيزيائية

أ.د.محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم – جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

أسس الكيمياء الفيزيائية

أ..د. محمد مجدى واصل

حقوق النشر
الطبعة الثانية ٢٠٠٨ م

رقم الإيداع
4610
الترقيم الدوليI.S.B.N.
977-358-063-6

دار الفجر للنشر و التوزيع
4 شارع هاشم الأشقر ـ النزهة الجديدة ـ القاهرة
ت : 6246252 (00202) **ف** : 6246265 (00202)


بسم الله الرحمن الرحيم



الإهـــــــــداء

* الي روح أبـــي وأمـــي
* إلي زوجتـــي وأولادي وأحفــادي
* إلي كـــل الدارسيـــن
* إلي كـــل الباحثيـــن

في مصر والعالم العربي



قال الإمام جعفر الصادق ، رضي الله عنه ،

عجبت لمن إبتلي **بالخوف**

كيف يغفل عن قول الله تعالي :

" حسبنا الله ونعم الوكيل "

وعجبت لمن إبتلي **بمكر الناس**

كيف يغفل عن قول الله تعالي :

" وأفوض أمري الي الله إن الله بصير بالعباد "

وعجبت لمن إبتلي **بالضر**

كيف يغفل عن قول الله تعالي :

" رب إني مسني الضر وأنت أرحم الراحمين "

وعجبت لمن إبتلي **بالغم**

كيف يغفل عن قول الله تعالي :

" لا اله إلا أنت سبحانك إني كنت من الظالمين "



بسم الله الرحمن الرحيم

" المقدمـــة "

لا يخفي علي أحداً ما أن للكيمياء الفيزيائية أهمية بالغة في حياتنا الراهنـــة وذلك علي الصعيدين : الأكاديمي والتطبيقي ، كما أنها تشكل القاعدة المشـــتركة بين الكيمياء والفيزياء ، ولا سيما أنها تدرس العلاقة المشتركة بـــين الظـــواهر الكيميائية والفيزيائية مستخدمة في ذلك الوسائل التجريبية والنظرية لهذين العلمين

ولقد نشر أول كتاب جامعي في الكيمياء الفيزيائية عام **١٨٦٥** " خاركوف " بروسيا . كما قام العالم " أوستفالد " بإلقاء أول محاضراته في الكيمياء الفيزيائيـــة لأول مرة في جامعة " لاينبرج " عام ١٨٨٠ ، ثم أسس بمساعدة " فانت هوف ، وأرهينوس " أول قسم للكيمياء الفيزيائية في جامعات العالم عام ١٨٨٧ ، وأصدر هذا القسم بعد ذلك أول نشرة علمية دورية في الكيمياء الفيزيائية .

هذا وتمتاز الكيمياء الفيزيائية بالشمولية كعلم يجمع بـــين الكيميـــاء الغيـــر عضوية والكيمياء العضوية ، ومن ثم يصعب جمعه فـــي كتـــاب واحـــد يحـــيط بموضوعاته إحاطة تامة .

ولقد قمت بتأليف هذا الكتاب " أسس الكيمياء الفيزيائية " تمشياً مع السياســـة العربية في تعريب العلوم ، بحيث يتناول كل من : النظرية الحركية للغـــازات ، والديناميكا الحرارية ، والكيمياء الحرارية ، والكيميـــاء الحركيـــة ، والكيميـــاء الضوئية ، والكيمياء الغروية ، وكيمياء الحفز ، والكيمياء الكهربيـــة ، وكيميـــاء

السطوح ، وكيمياء المحاليل . هذا وقد إستخدم في ذلك الوحدات الدولية في جميع الأمثلة المحلولة .

وأخيراً أرجو أن أكون قد وفقت في عرض هذا الكتـــاب عرضـــاً يتناســـب والفائدة المرجوة منه إسهاماً مني في التيسير علي طلابـــي الأعــزاء الدارســين والباحثين ، وزملائي الأفاضل . والله ولي التوفيق .

المؤلـــــف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

الباب الأول
النظرية الحركية للغازات

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الأول

النظرية الحركيـــة الجزئيـــة للغـــازات

The Kinetic – Molecular Gas Theory

مقدمة:-

يمكن فهم القوانين الغازية والتعرف علي خصائص الغـــازات مـــن خـــلال النظريـــة الحركية الجزيئية . ويعتبر الغاز وفق هذا النموذج مؤلفاً من عدد كبير مـــن الـــدقائق الصغيرة التي تسمى بالجزيئات (**Molecules**)

والجزيئات الغازية تكون قادرة علي الحركة في جميع الاتجاهات وتصطدم مع بعضها وبجدران الوعاء الذي يحتويها . والنظرية الحركيـــة الجزئيـــة الغازية جاءت بالفكرة الجزيئية للغازات . ونتيجة لتطبيق هذه النظرية تولدت معلومات إضافية أخري تخص سلوك الجزيئات . وقد ساعدت أعمال العلماء من أمثال بولتزمـــان (**Boltizmann**) وماكسويل (**Maxwell**) وكلازيوس (**Clausius**) علي تكريس النظريـــة الجزيئيـــة الحركية الغازية وتطورها .

ويمكن تلخيص النظرية الحركيـــة الجزئيـــة للغـــازات كما يلي :-

1- يتألف أي غاز من عدد كبير من الدقائق ، أو الجزيئيـــات ، وتكـــون الجزيئـــات صغيرة قياساً بالمسافات التي تفصل بينها وقياساً بحجم الوعاء الذي يحتوي الجزيئات .

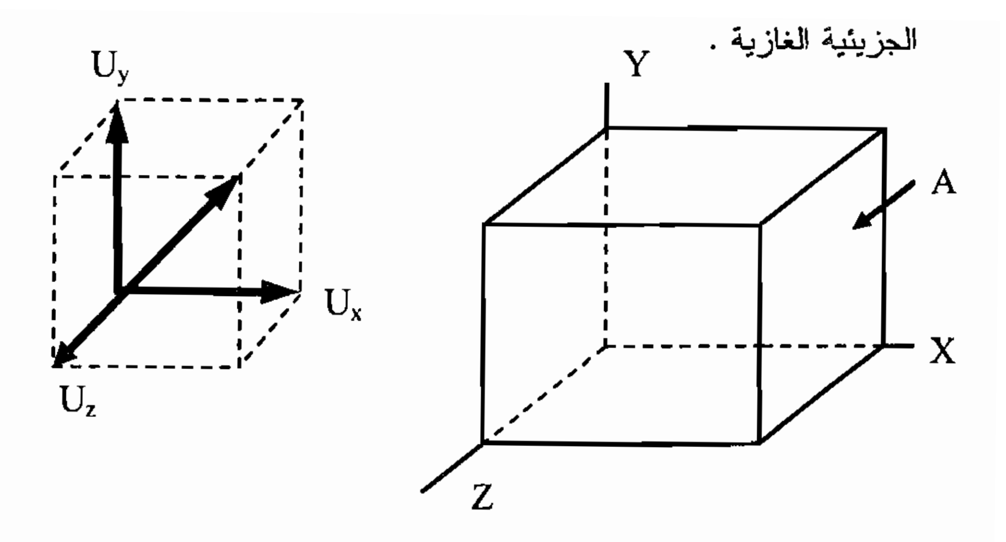
2- تكون جزيئات الغاز في حالة حركة عشوائية مستقرة .

3- تصطدم جزيئات الغاز ببعضها البعض وبجدران الوعاء الذي يحتويهـــا وتكـــون الإصطدامات الجزيئية عادة مرنة (**Elastic**) حيث لا تفقد الجزيئات طاقتها الانتقالية من جراء الاصطدامات .

ضغط الغاز

سيقتصر هذا الموضوع علي التعبير عن ضغط غاز بدلاً له نموذج الحركية

الجزيئية الغازية .



نتصور وعاء مكعب طول ضلعه ℓ يحتوي علي n' من جزيئات غاز بكتلة m لكل جزئية والواقع أن افتراض الوعاء المكعب الشكل ليس أمراً ضرورياً ولكنه يسهل المعالجات الرياضية لبلوغ الغاية المرجوة . بفرض أن سرعة جزئية الغاز i الموجودة في الوعاء هي U_i وبحيث يمكن تحليل هذه السرعة إلي مركباتها الأساسية U_{xi} ، U_{yi} ، U_{zi} التي تكون متعامدة مع بعضعها البعض ومتجهة بموازاة الأضلاع الثلاثة المتعامدة للوعاء المكعب . يكون مربع سرعة الجزئية i كما في –

$$U_i^2 = U^2_{xi} + U^2_{yi} + U^2_{zi}$$

وسيتم التركيز في معالجتنا الرياضية علي السرعة U_{xi} التي تمثل مركبة السرعة U_i باتجاه المحور X . انه نتيجة للسرعة U_{xi} فان الجزئية i ستصطدم مع وجه الوعاء الذي يكون عمودياً علي الاتجاه X ، ثم لا تلبث أن ترتد الجزيئة وتصطدم بعد ذلك بالوجه المقابل للوعاء . أن ضغط الغاز وفق نموذج الحركية الجزيئية ينجم عن الاصطدامات الجزيئية للغاز مع الأوجه الداخلية للوعاء . والجزيئة المصطدمة بالوجه تسلط قوة f عليه . وبما أن القوة هي حاصل ضرب معدل تغيير كمية الحركة في عدد اصطدامات الجزيئة الواحدة في الثانية الواحدة مع الوجه A حيث يعبر المقدار

$$mu_{xi} - (-mu_{xi}) = 2mu_{xi}$$

عن معدل تغير كمية الحركة الناجم عن الاصطدام الواحد باعتبار mu_{xi} كمية الحركة الجزيئة i بعد الارتداد عن الوجه . ولما كان عدد الاصطدامات التي

تحدثها الجزيئه i مع الوجه في الثانية الواحدة هو : $\frac{mu_{xi}}{2\ell}$

باعتبار أن الجزيئة تقطع مسافة 2ℓ في كل اصطدام مع الوجه A . تكون القوه الناجمة عن اصطدامات الجزيئة i مع الوجه A في الثانية الواحدة هي :-

$$f = (2mu_{xi})\ (u_{xi} / 2\ell)$$

$$f = \frac{mu^2_{xi}}{\ell} \qquad (1)$$

ويكون الضغط P_i الناجم عن هذه القوه المسلطة علي الوجه A والذي تبلغ مساحته ℓ^2 أي :-

$$P_i = \frac{m_i\ U^2_{xi}}{(\ell)(\ell^2)} = \frac{m_i\ U^2_{xi}}{\ell^3} \qquad (2)$$

وعلية يكون الضغط الكلي $P_{tot.}$ الناجم عن $n`$ من الجزيئات :

$$P_{tot.} = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots + P_n$$

$$P_{tot.} = \frac{m_1u^2_{x1} + m_1u^2_{x2} + \dots + m_iu^2_{xi} + \dots + m_nu^2_{xn`}}{\ell^3}$$

$$P_{tot.} = \sum_{i=1}^{n} \frac{m_iu^2_{xi}}{\ell^3} \quad \frac{m}{\ell^3} \sum_{i=1}^{n`} U^2_{xi} \qquad (3)$$

وبما ان تعريف معدل السرعة باتجاه x هو : $\overline{U^2_x}$

$$\overline{U^2_x} = \sum_{i=1}^{n`} U^2_{xi}$$

ويكون الضغط الكلي $P_{tot.}$ كما في : -

$$P_{tot.} = \frac{mn`}{\ell^3} \quad \overline{U^2_x} \qquad (4)$$

ولما كان بالامكان التعبير عن معدل ربع السرعة بدلاً له مكوناته في الاتجاهات x , y , z فان

$$U^2_1 = U^2_{x1} + U^2_{y1} + U^2_{z1}$$
$$U^2_2 = U^2_{x2} + U^2_{y2} + U^2_{z2}$$
$$\vdots$$
$$U^2_{n`} = U^2_{xn`} + U^2_{yn`} + U^2_{zn`}$$

$$\sum_{i=1}^{n`} U_i = \sum U^2_{xi} + \sum U^2_{yi} + \sum U^2_{zi}$$

وبالقسمة علي n` نحصل علي

$$\overline{U^2} = \overline{U^2_x} + \overline{U^2_y} + \overline{U^2_z} \qquad (5)$$

ونظراً لكون حركة الجزيئات عشوائية فانه يمكن كتابة :

$$\overline{U^2_x} = \overline{U^2_y} = \overline{U^2_z} = \tfrac{1}{3}\ \overline{U^2}$$

وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة (4) نحصل علي :

$$P_{tot.} = \frac{n`\, m\, \overline{u^2}}{3\ell^3} \qquad (6)$$

وباعتبار ℓ^3 مساوياً لحجم الوعاء V تصبح العلاقة كما في :-

$$P_{tot.} = \frac{n`\, m\, \overline{u^2}}{3V} \qquad (7)$$

وأن :

$$P_{tot.V} = \tfrac{1}{3}\ n`\, m\, \overline{u^2} \qquad (8)$$

السرعة الجزيئية ، الطاقة الحركية ودرجة الحرارة :-

يعبر عن معدل الطاقة الحركية الجزيئية (E) بدلاً له معدل مربع السرعة الجزيئية $\overline{U^2}$ وفق المعادلة -

$$E = \tfrac{1}{2}\ m\, \overline{u^2} \qquad (9)$$

والآن يمكن كتابة المعادلة (8) بالشكل التالي -

$$PV = \frac{2}{3} n^{`} \left(\frac{1}{2} m \overline{u^2} \right) \qquad (10)$$

وبالتعويض عن المقدار المحصور بين القوسين في المعادلة (10) عما يساويه من المعادلة (9) نحصل علي

$$PV = \frac{2}{3} n^{`} E \qquad (11)$$

ولما كان عدد أفوجادرو (N) من الجزيئات يرتبط بعدد المولات (n) وعدد الجزيئات $n^{`}$ بالعلاقة

$$n^{`} = nN \qquad (12)$$

وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة (11) نحصل علي -

$$PV = \frac{2}{3} n \ (N E) \qquad (13)$$

والمقدار NE يعبر عن الطاقة الحركية لمول واحد من الجزيئات ويرمز له $\overline{E}$ ، وبذلك تكون :

$$PV = \frac{2}{3} n \ (\overline{E}) \qquad (14)$$

ويرتبط المقدار PV (من القانون العام للغازات) بثبات الغاز R ودرجة الحرارة المطلقة T كما في :

$$PV = nRT$$

وبذلك تصبح المعادلة (14) كما في :-

$$(\overline{E}) = \frac{2}{3} RT \qquad (15)$$

وتدل هذه النتيجة علي أن معدل الطاقة الحركية الانتقالية ($\overline{E}$) لعدد افوجادرو من الجزيئات الغازية يساوي $\frac{2}{3}$ RT

ويمكن الإستفادة من المعادلتين (14) و(15) في اشتقاق قانوني بويل وشارل ويمكن كذلك تطبيق المعادلة (14) في درجة حرارة وضغط ثابتين علي غازين للتوصل إلي أن الحجوم المتساوية للغازين تحتوي علي نفس العدد من الجزيئات أو المولات . ويتفق هذا الاستنتاج مع فرض افوجادرو . أما قانون دالتون للضغوط الجزيئية فان بالامكان استخلاصه من الفرض الاساسي للنظرية الجزيئية الحركية الذي يقضي بعدم حصول تفاعل بين جزيئات الغاز وبان الجزيئات نفسها لا تشغل حجماً محسوساً قياساً بحجم الوعاء الذي يحتوي علي الجزيئات وذلك بغرض التوصل إلي أن (أي غاز في مزيج غازي لا يتأثر بوجود الغازات الأخرى معه في المزيج ، ويكون لكل غاز عندئذ نفس الضغط كما لو كان يشغل حجم الوعاء بمفردة) .

بعض القيم العددية للطاقة الحركية والسرعة الجزيئية :

تبلغ قيمة ثابت الغاز (R) 8.314 جول للمول الواحـد ($J \ mole^{-1}$)

وعليه تكون قيمة $\frac{3}{2}$ RT في درجة 25 مئوية :-

$$\overline{E} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} (8.314)(298)$$

$$= 3710 \ J \ mole^{-1}$$

وهذا المقدار يمثل مساهمة الحركة الانتقالية في طاقة الغاز المثالي بهـذه الدرجـة .

ويمكن حساب معدل الطاقة الحركية لجزيئة الغاز باستخدام العلاقة :-

$$E = \frac{\overline{E}}{N} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

ويمثل المقدار R/N ثابـت الغـاز للجزيئـة الواحـدة ، ويسـمي ثابـت بولتزمـان (Boltizmann constant) ويرمز له بـ K ، وبهذا تكون

$$E = \frac{3}{2} KT$$

والوحدة المستعملة للتعبير عن ثابت بولتزمان هي الجول للدرجة للجزيئة ($J . deg^{-1} \ molecule^{-1}$) . ونحصل علي قيمة ثابت بولتزمان كما يلي :-

$$K = R/N = \frac{8.314}{6.024 \times 10^{23}}$$

$$= 1.3806 \times 10^{-23} \ J . \ deg^{-1} \ molecule^{-1}$$

وبذا يكون معدل الطاقة الحركية لجزيئة الغاز في 25 درجة مئوية :-

$$E = (\frac{3}{2})(1.3806 \times 10^{-23})(298) = 6.17 \times 10^{-21} \ J$$

والطاقة الحركية لعدد أفوجادرو من الجزيئات تساوي :-

$$\overline{E} = N(\tfrac{1}{2} m \overline{U^2}) = \tfrac{1}{2} (Nm) \overline{U^2}$$

$$= \tfrac{1}{2} M \overline{U^2} \qquad (16)$$

حيث M الوزن ألجزيئي ألجرامي (Gram Molecular Weight) للغاز

ويربط هذه المعادلة (1 – 15) نحصل علي :-

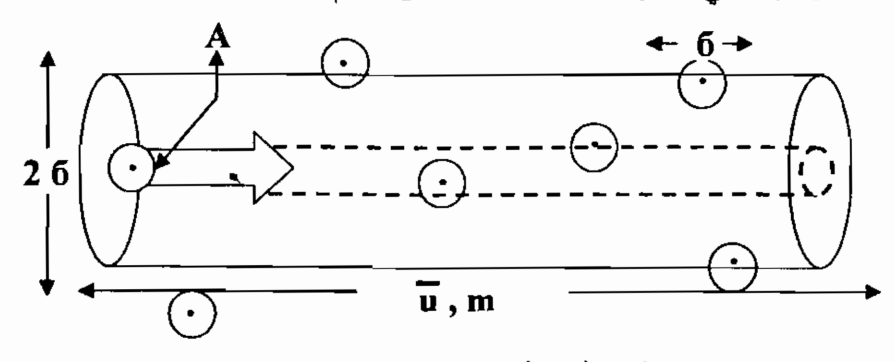
$$\overline{U^2} = \frac{3RT}{M} \qquad (17)$$

$$\sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad (18)$$

ويسمي المقدار $\sqrt{\overline{U^2}}$ بالجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة اوباختصار Rms (**Root Mean Square Velocity**)

معدل المسار الحر ، قطر التصادم وعدد التصادم :-

تعتمد هذه الدراسة علي اعتبار الجزيئة بهيئة كرة غير قابلة للانضغاط ولها قطر محدد يرمز بـ σ ، عند تصور الجزيئة **A** في الشكل (2) التي تسير بسرعة $\bar{U}$ متر في الثانية في اتجاه معين . نفرض أن الجزيئة **A** هي وحدها التي تتحرك وان بقية الجزيئات المحيطة بها غير قادرة علي الحركة ، وبحيث تصطدم الجزيئة **A** خلال ثانية واحدة بجميع الجزيئات التي تقع مراكزها ضمن الاسطوانة الممثلة في الشكل (2) والواقع أن مسار الجزيئة **A** سيعاني انحرافاً نتيجة اصطدامها بالجزيئات الأخرى لكن هذا الانحراف لا يؤثر علي أسلوب معالجة الموضوع . ويبلغ حجم الاسطوانة التي يكون نصف قطرها بقدر قطر الجزيئة الواحدة $\pi\ \sigma^2\ \bar{U}$. كما ويقدر عدد الجزيئات الموجودة داخل الاسطوانة ب $\pi\ \sigma^2\ \bar{U}\ n^*$ باعتبار n^* عدد الجزيئات الموجودة في المتر المكعب الواحد من حجم الاسطوانة .



شكل (2)

يعرف معدل المسار الحر Mean Free Path ، ويرمز له بـ **L** بأنه المسافة التي تقطعها الجزيئة خلال اصطدامين متعاقبين . ويعبر عنه بدلاله حاصل قسمة المسافة الكلية التي تقطعها الجزيئة في الاصطدامات المتعاقبة (وتعتبر مساوية لـ $\bar{U}$) علي عدد الاصطدامات التي تحدثها مع الجزيئات الأخرى خلال سيرها مسافة $\bar{U}$ ، وهو عدد الجزيئات الموجودة في الاسطوانة البالغ $\pi\ \sigma^2\ U\ n^*$ أي أن :-

$$L = \frac{\bar{U}}{\pi\, 6^2\, \bar{U}\, n`} = \frac{1}{\pi\, 6^2\, n`} \qquad (19)$$

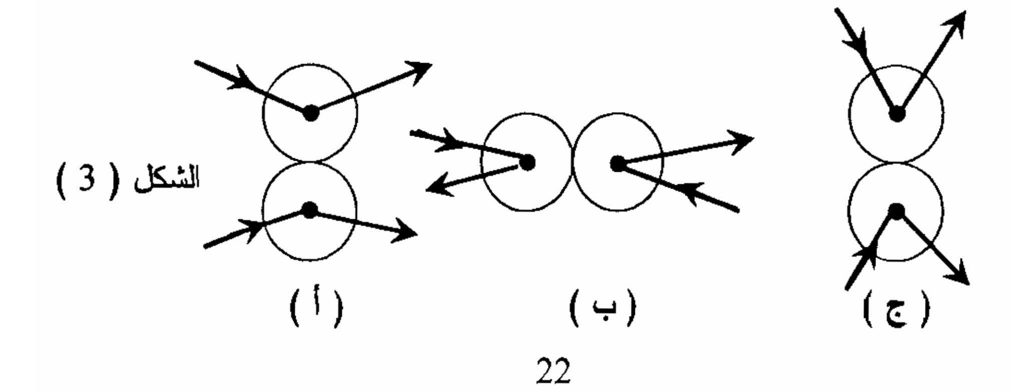
عند اشتقاق المعادلة(19) يفترض أن الجزيئة A هــي وحــدها المتحركــة وان الجزيئات الأخرى التي تصطدم بها تكون في حالة سكون .

والاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات تكون نوعين :

(أ) تصادم الانحراف (Glancing Collision) وتصبح سرعة الجزيئــة بعـد الاصطدام صغيره قياساً بسرعتها الأصلية $\bar{U}$ قبل الاصطدام .

(ب) التصادم الرأسي (Head on Collision) أو تصادم الرأس بالرأس ، وفيه تكتسب الجزيئة عقب الاصطدام سرعة مضاعفة قدرها $2\bar{U}$. تتضح نوعا الاصطدام في (أ) و (ب) من الشكل (3) . وهناك نوع ثالث من التصادم الــذي يعتبــر حصيلة نوعي التصادم المذكورين في (أ) و (ب) وهو موضــح فــي (ج) مــن الشكل (3) . ويكون مسار الجزيئة في هذا النوع بعد التصادم عمودياً علي مسارها قبل وقوع الاصطدام وتكون سرعة الجزيئة عقب الاصطدام $\bar{U}$ $0\sqrt{20}$ وعلي هــذا فان معدل المسار الحر L باستعمال هذه السرعة ($\sqrt{2}$ $0\bar{U}$) ادق قياساً بالقيمة التــي نحصل عليها عند استخدام السرعة $\bar{U}$. فالجزيئة A تقطع اذن مسافة $\bar{U}$ متــر فــي الثانية وتكون سرعتها النسبية $\bar{U}$ $\sqrt{20}$ حصيلة سرع الجزيئات المختلفة وبذا يكون

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\ \pi\, 6^2\, n} \qquad (20)$$



الشكل (3)

أنواع الاصطدامات باعتبار السرعة النسبية $2\bar{U}$

أ – السرعة النسبية = صفر

ب – السرعة النسبية = $2\bar{U}$

ج – السرعة النسبية = $\sqrt{2}\,0\,\bar{U}$

والملاحظ في هذه المعادلة أن معدل المسار الحر L يعتمد علي عدد الجزيئات المتصادمة n' في المتر المكعب الواحد وعلي قطر الجزيئة 6 ، وتقل قيمة L بازدياد 6 و n' ، ويطلق علي 6 بقطر التصادم (Diameter Collision) كما ويطلق علي عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة الواحدة في الثانية الواحدة بعدد التصادم (Collision Number) ويرمز إليه بـ Z_1 ولما كانت الجزيئة A في الشكل (2) تقطع مسافة $\sqrt{20}\,\bar{U}$ متراً في الثانية الواحدة بسبب سرعتها البالغة $\sqrt{2}\,0\,\bar{U}$ فان عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة خلال ثانية واحدة لابد أن يكون بقدر عدد الجزيئات الموجودة في الاسطوانة ، أي أن Z_1 معطي بالعلاقة :-

$$Z_1 = (\sqrt{2}\,\bar{U})\,(\pi 6^2)\,(\bar{n}) \qquad (21)$$

ويمهد المقدار Z_1 لحساب عدد الاصطدامات التي تحدث في المتر المكعب الواحد من قبل جميع الجزيئات في الثانية الواحدة لما للمقدار الجديد من أهمية كبيرة في فهم التفاعلات الكيميائية . وسيستمر اطلاق عدد التصادم علي المقدار الجديد ولكن سيرمز له بـ Z_{11} . ولما كان المتر المكعب الواحد من الحجم يحتوي علي n' من الجزيئات وان لكل جزيئة عدد تصادم Z_1 . لذا يكون يكون المجموع الكلي للاصطدامات في الثانية الواحدة في المتر المكعب الواحد مساوياً لـ $\frac{1}{2}\,n'\,Z_1$. وقد ادخل العامل $\frac{1}{2}$ في الحساب لغرض تفادي احتساب الاصطدام الواحد الذي يحدث بين كل جزيئين متشابهين مرتين لذا يكون :-

$$Z_{11} = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,\bar{U}\,\pi\,6^2\,(n')^2 \qquad (22)$$

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\bar{U}\,\pi\,6^2\,(n)^2 \qquad (23)$$

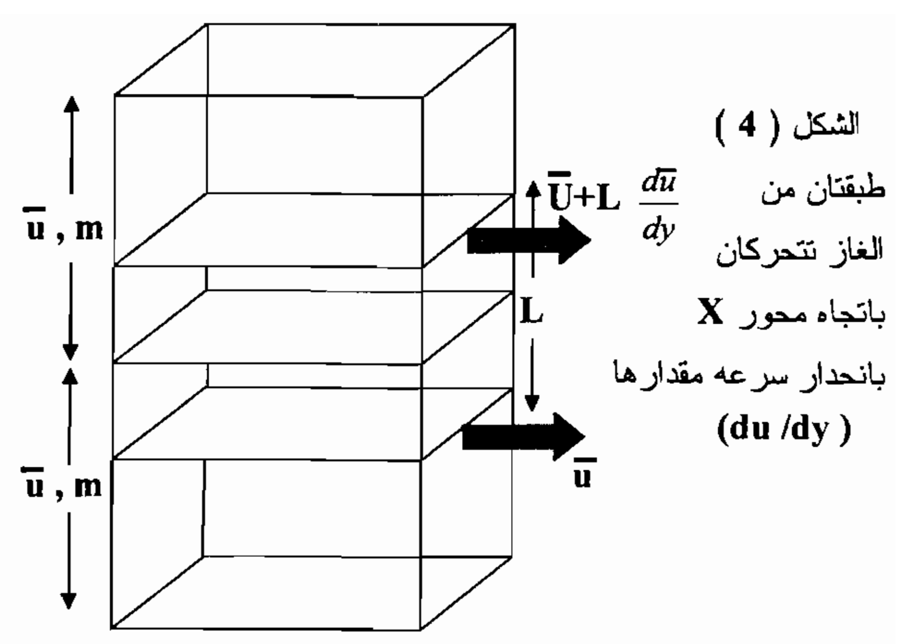
ويلاحظ من المعادلتين (20) و(23) أن كلاً من L و Z_{11} يعتمـد علـي قطـر التصـادم б ويمكن حسـاب كلاً من L ، Z_1 ، Z_{11} من معرفة قطر التصادم б باعتبار أن المقادير الأخرى مثل $\bar{U}$ و `n قابلة للحساب وهناك طرق مختلفة لحساب قطر التصادم ولعل أهمها وأكثرها شيوعاً الطريقة التي تعتمد علي قياسات اللزوجـة الغازية .

النظرية الحركية للزوجة الغازات

ذكر عند وصف نموذج النظرية الجزيئية الحركية للغازات بأن جزيئات الغـاز تتمتع بحرية الحركة في جميع الاتجاهات وتفصل بين الجزيئات مسافات كبيرة قياسـاً بحجوم الجزيئات الغازية نفسها . وهذا التصور يجب الا يعني الفقدان الكامـل لقـوي اللزوجة في الغازات . فالسوائل الكثيفة تتملك لزوجة عالية اما السوائل الخفيفة فتكون لزوجتها منخفضة ، والغازات تمتلك نسبياً لزوجة أقل من السوائل .

ويمكن فهم اللزوجة الغازية من خلال تصور طبقتين غازيتين متوازيتين تتحركان في نفس الاتجاه ولكن بسرعتين مختلفتين ، بحيث تكون للجزيئات في احدي الطبقتين سرعه اكبر في اتجاه الحركة قياساً بسرعة الجزيئات في الطبقة الأخري . وبـالنظر لعشوائية حركة الجزيئات الغازية فان بعض الجزيئات من الطبقة السريعة تنتقل الـى الطبقة البطيئة مسببة بعض الزيادة في سرعة الطبقة البطيئة . وبالمقابل تنتقل بعـض بعض الجزيئات من الطبقة البطيئة الى الطبقة السريعة وتسبب خفضاً نسبياً في سرعة الطبقة السريعة . ويستمر هذا التبادل بين جزيئات الطبقتين ، بـل وبـين جزيئـات الطبقات المختلفة اذا نظر الي الغاز نظرة أشمل من حصر النظر في طبقتين فقـط . وسيكون من شأن هذا التبادل تقريب السرع الغازية المختلفة من سـرعة موحـدة ان تيسر ذلك ، ويكمن دور اللزوجة وتأثيرها في صعوبة حركة طبقة ، أو جزء معين ، من الغاز نسبة الي طبقة أخري ، أو جزء آخر منه .

ويمكن وصف النظرية الحركية للزوجة الغازية بالأستعانة بالشـكل (4) حيـث يفترض طبقتين من غاز مساحة كل منها بقدر وحدة السطح وتفصلهما مسـافة بقـدر معدل المسار الحر (L) للغاز . يتصور أن الغاز يجري في الطبقة السـفلي بإتجـاه محور X بسرعة $\bar{U}$ وبسرعة أكبر تساوي $\frac{d\bar{u}}{dy}$ + $\bar{U}$ في الطبقة العليا وفي



الشكل (4) طبقتان من الغاز تتحركان باتجاه محور X بانحدار سرعه مقدارها (du /dy)

نفس اتجاه حركة جزيئات الطبقة السفلي البطيئة ويفهم من أنحدار السرعة $d\bar{u}/dy$ (Velocity Gradient) أن سرعة الغاز تزداد بمقدار $d\bar{u}$ علي أرتفاع dy مـــن الطبقة السفلي ، ويكون هناك تبادل مستمر بين بعض جزيئات الطبقتين بحيث تتغيـــر كمية حركة كل طبقة قليلاً من جراء أنتقال الجزيئات اليها من الطبقة الاخري . ويكون تغير كمية الحركة هذا بالزيادة أو النقصان بحسب أتجاه أنتقال الجزيئـــات . فيكـــون التغير بالزيادة أذا أنتقلت الجزيئات من الطبقة العليا السريعة الي الطبقة السفلي البطيئة وبالعكس ويمكن القول بصورة عامة ان ثلث الجزيائات الغازية الموجودة فـــي حجـــم معين لها سرع باتجاه محور X ، والثلث الثاني تكون سرعها باتجاة محور Y بينمـــا تكون سرع الثلث الباقي من الجزيئات باتجاه محور Z وعلي هذا الاساس فـــان ثلـــث الجزيئات المتحركة باتجاه محور Y فعالة في تبادل كمية الحركة بين الطبقات الغازية المختلفة ويبلغ مقدار كمية الحركة الذى تضيفه أو تطرحه الجزيئة المنتقلة من طبقـــة الي أخري :

$$m \left[L \ (d\bar{u}/dy) \right]$$

أي حاصل ضرب كتلة الجزيئة (m) في مقدار التغير في السرعة ($d\bar{u}/dy$) علي مدي البعد الفاصل (L) بين الطبقتين . ويمكن بالتالي حساب القوة التي تناظر هذا التغير في كمية الحركة .

بتصور أن الجزيئات التي تجتاز المقطع الوسطي كما في الشكل (4) في الثانية الواحدة تحمل معها الزيادة أو النقصان في كمية الحركة في اتجاه الانسياب فالجزيئات المنتقلة في الثانية الواحدة من خلال المقطع الوسطي هي تلك الموجودة في الحجم الاسفل (أسفل المقطع الوسطي) والتي تمتلك مكونات سرعة في اتجاه محور Y نحو الأعلي أو تلك الجزيئات الموجودة في الحجم الأعلي (أعلي المقطع الوسطي) والتي تمتلك مكونات سرعة باتجاه محور Y نحو الأسفل . وقد جعل بعد كل من الحجمين في الشكل (4) مساوياً لـ $\bar{U}$ بحيث تستطيع جميع الجزيئات الموجودة في أي من الحجمين اجتياز المقطع الوسطي اذا كانت تمتلك مكونات سرعة مناسبة . واذا كانت هناك n' من الجزيئات في المتر المكعب من الحجم فتكون هناك $\frac{1}{6} n' \bar{U}$ من الجزيئات التي تحاول مغادرة الحجم الاسفل خلال ثانية واحدة باتجاه الحجم الاعلي وبالمقابل تحاول $n' \bar{U}$ $\frac{1}{6}$ من الجزيئات مغادرة الحجم الأعلي خلال نفس الزمن متجه نحو الحجم الأسفل . ويكون التبادل الكلي للجزيئات بين الحجمين بقدر $\frac{1}{3} n'\bar{U}$ جزيئة في الثانية الواحدة ويبلغ مقدار التغير في كمية الحركة نتيجة هذا التبادل .

$$\left(\frac{1}{3} n' \bar{U}\right) \left[mL \quad (d\bar{u}/dy) \right]$$

واستناداً الي قانون نيوتن فإن هذا التغير في كمية الحركة يعبر عن القوة (f) المؤثره من قبل طبقات الغاز علي بعضها البعض أي :

$$f = \left(\frac{1}{3} n'\bar{U}\right) \left[mL \quad (d\bar{u}/dy) \right] \qquad (24)$$

ولما كانت القوة (f) المؤثرة هذه تتناسب مع معامل اللزوجة (η) وفق العلاقة :

$$f = \eta \, (d\bar{u}/dy) \qquad (25)$$

وبربط المعادلتين (24) و(25) نحصل علي

$$\eta = \frac{1}{3} n'\bar{U} \, mL \qquad (26)$$

والاشتقاق الدقيق الذي يأخذ بعين الإعتبار توزيع السرع الجزيئية يؤدي الي نتيجة مغايرة قليلاً عما هي مبينة في المعادلة (26) حيث تكون –

$$\eta = \frac{1}{2} n'\bar{U} \, m \, L \qquad (27)$$

وتستعمل هذه المعادلة في ايجاد معدل المسار الحر (L) وذلك من قياسات اللزوجة الغازية . وبادخال قيمة L من المعادلة (20) في المعادلة (27) نحصل علي :–

$$\eta = \frac{\bar{U}\, m}{2\sqrt{2}\,\pi\, 6^2} \qquad (28)$$

وتفيد هذة العلاقة في حساب قطر التصادم (قطر الجزيئة) 6 من قياسات اللزوجـــة η ويمكن استخدام العلاقة :-

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi M}} \qquad (29)$$

في حساب معدل السرعة $\bar{U}$ من معرفة الوزن الجزيئي الجرامي (m) ودرجة الحرارة المطلقة T .وبادخال قيمة $\bar{U}$ من المعادلة (29) في المعادلة (28) فان :

$$\eta = \frac{m}{2\sqrt{2}\,\pi\, 6^2} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad (30)$$

ويلاحظ من هذة المعادلة ان اللزوجة الغازية تزداد مع درجة الحرارة المطلقة وتقل مع إزدياد M و 6 .

التوصيل الحراري :

تعتمد لزوجة أي غاز علي أنتقال كمية الحركة مع موقع تكـون فيـة كميـة الحركة عالية الي آخر يتصف بكمية حركة قليله ، وتنتقل الحرارة من موقع تكـون درجة الحرارة فيه عالية الي آخر تكون فيه درجة الحرارة منخفضة ، أي أن انتقـال الحرارة يتم من خلال إنحدار درجة الحرارة (Gradient Temperature) .

يدعي انسياب انسياب الحرارة من موقع الــي بالتوصــيل الحــراري (Thermal Conductivity) . ويعرف التوصيل الحراري بانة أنسياب الحرارة (q) في وحدة الزمن في وحدة درجة الحرارة من خلال وحدة مساحة المقطع ، أي ان –

$$q = K\,S\,(dT/dY) \qquad (31)$$

حيث (dT / dY) يعبر عن أنحدار درجة الحرارة ، أو الفرق الحراري dT علـي مدي dY و S تعبر عن مساحة مقطع الانسياب ، فاذا كانت هذة المســاحة وحـدة واحدة فان _

$$q = K\,(dT/dY) \qquad (32)$$

ويلاحظ في هذة العلاقة وجود تناسب طردي بين الحرارة المناسبة q وانحدار درجةالحرارة dT / dY ، اذ كلما زاد انحداردرجة الحرارة ، زادت كمية الحرارة

المناسبة . أما K فانه ثابت التناسب ، ويـدعي معامـل التوصـيل الحـراري ، (أو التوصيل الحراري) ويعبر عنه بوحدات الجول للدرجة الحرارية للمتر فـي الثانيـة الواحدة ($JK^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$) .

ان القوة المؤثرة (f) علي انسياب جزيئات غاز من موقع الي آخر معطاه بالعلاقة (24) كما في -

$$f = \frac{1}{3}\, n`\bar{U} \quad L\, m \quad (d\bar{u}/dy)$$

ويمكن الاستعاضة في هذة العلاقة عن ($m\,(d\bar{u}/dy)$ بالمقدار (dE / dy) الذي يعبر عن انحدار معدل الطاقة الحركية **E** للجزيئة ، ولذا تتحول العلاقة التالي

$$f = \frac{1}{3}\, n`\bar{U}\, L \quad (dE/dy) \qquad (33)$$

ويمكن كتابة المقدار (d E / dy) رياضياً كما في :-

$$dE/dy = (dT/dy)\ (dE/dT) \qquad (34)$$

ولما كان :-

$$dE/dy = m\ C_V \qquad (35)$$

حيث m كتلة جزيئة الغاز و C_V سعتةالحرارية لذا تصبح المعادلة (33) كما يلي:

$$f = \frac{1}{3}\, n`\bar{U}\, L\, m\, C_V\ (dT/dy) \qquad (36)$$

وباعتبار ان حرارة الانسياب (q) بمثابة القوة المسببة لانسياب علي مدي انحدار درجة الحرارة ، فانة يصح ربط العلاقتين (32) و (36) معاً -

$$K\ \left(\frac{dT}{dY}\right) = \frac{1}{3} n`\bar{U}\, L\, m\, C_V\ \left(\frac{dT}{dY}\right) \qquad (37)$$

وان :-

$$K = \frac{1}{3}\, n`\bar{U}\, L\, m\, C_V$$

والاشتقاقات الرياضية الدقيقة للعلاقة (24) تؤدي الي تصحيح قيمة **K** في المعادلة الاخيرة الي _

$$K = \frac{1}{2}\, n`\bar{U}\, L\, m\, C_V \qquad (38)$$

وبمقارنة هذة العادلة مع المعادلة (27) فان

$$K = \eta\, C_V \qquad (39)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (38) كما يلي :-

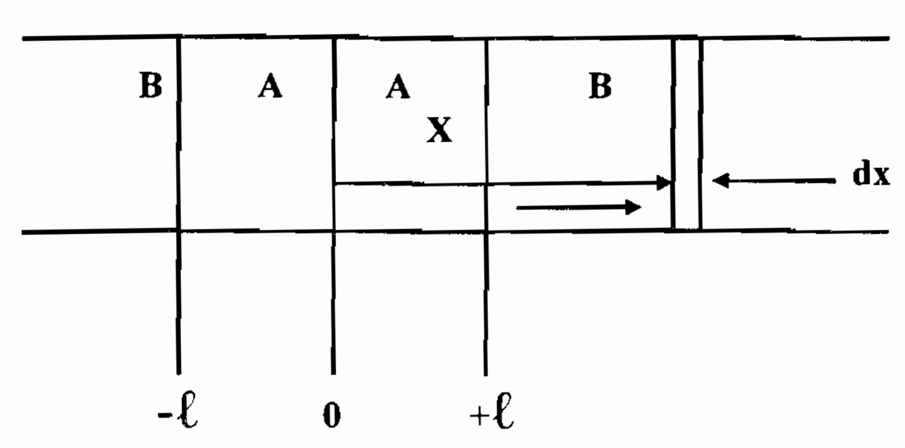
$$K = \frac{1}{2}\ d\, \bar{U}\ L \qquad (40)$$

باعتبار d كثافة الغاز في درجة حرارة معينة .

إنتشار الغازات

عند تصور غازين مثل **A** و **B** عند نفس درجة الحرارة **T** والضغط **P** .

بافتراض أن الغاز A قد حصر في منطقة تمدد من $X = -\ell$ الي $X = +\ell$ ، وان الغاز B يملأ الفضاء المتبقي والمحصور من ما لا نهاية ($-\infty$) الي $-\ell$ ومن ما لا نهاية ($+\infty$) الي $+\ell$



وبافتراض ان الحواجز بين الغازين قد أزيلت في واحد بحيث سمح للغازين بـالمتزاج معاً عن طريق انتشار (**Diffusion**) أحدهما في الآخـر . فالحركـات العشـوائية لجزيئات الغاز والاصطدامات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات تؤدي بالتـالي الـي تحقيق نفس التركيب في الحجم الكلي للغاز . ويتم الامتزاج نتيجة حركة جزيئات الغاز باتجاهي X الموجب والسالب فقط .

بتصور طبقة رقيقة من الغاز محصورة بين X و X+dX يعتمد علي عـدد جزيئات A و B في وحدة الحجم ووحدة الزمن فيها فقط علي X أي أن $C_A (x , t)$ و $C_B (x , t)$ يعبران عن تركيز جزيئات A و B فيها علي التوالي. يعبرعن جريان جزيئات A من خلال مستوي عدد X بـ J_A وهو يمثل عدد جزيئـات A المنسـابة خلال وحدة المساحة ووحدة الزمن في الاتجاه الموجب ويتناسب مع إنحدار تركيز A عند X ، أي مع($\partial C_A / \partial X$) ولذا فان

$$J_A = - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial X} \qquad (41)$$

وثابت التناسب D_{AB} يسمي معامل الانتشار (**Diffusion Coefficient**) وتسمي العلاقة (**41**) بقانون فك الاول (**Fick's First Law**) .

أن العدد الكلي لجزيئات في وحدة الحجم ، عند ثبوت T و P لا يعتمد علي X لذا يصح كتابة :-

$$\frac{(C_A + C_B)}{\partial X} \quad \frac{\partial C_A}{\partial X} \quad \frac{\partial C_B}{\partial X} = 0 \qquad (42)$$

وبربط العلاقتين معاً نحصل علي –

$$J_A + J_B = 0 \qquad (43)$$

ويعبرعن جريان جزيئات B بالمعادلة –

$$J_B = - D_{BA} \frac{\partial C_B}{\partial X} \qquad (44)$$

ونستنتج من هذة العلاقات أن –

$$D_{BA} = D_{BA} = D$$

وعلي هذا ، فان للمحلول المشتمل علي مكونين معامل واحد للانتشار هوD .

بتصور حجم له وحدة مساحة المقطع يقع بين X و $X+dX$. يعبر عن إزدياد تركيز A مع الزمن بالعلاقة $\frac{\partial C_A}{\partial t}$. والزيادة في التركيـز هـذة هـي حصـيلة الجزيئات المنتشرة الي المنطقة مأخوذاً بعين الاعتبار الجزيئات المنتشرة الي خـارج المنطقة ومن ثم قسمة هذة الحصيلة علي الحجم dx أي أن : –

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{dx} \left[J_A(x) - J_A(x + dx) \right] \qquad (45)$$

وان

$$J_A(x + dx) = J_A(x) + \frac{\partial J_A}{\partial x} dx \qquad (46)$$

وبالعتماد علي العلاقة (41) نحصل علي :–

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_A}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} = \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x}\right) \qquad (47)$$

وعلي اعتبار أن D لا تعتمد علي X يكون :–

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2}\right) \qquad (48)$$

وتدعي العلاقة (48) بقانون فك الثاني للانتشار (Fick's Second Law of Diffusion) وبحل هذة المعادلة التفاضلية نحصل علي قيمة التركيز C بدلالة X ، D ، t كما يلي :–

$$C = \frac{N}{2(\pi DT)^{1/2}} \exp\left(\frac{-X^2}{4DT}\right) \qquad (49)$$

وعندما يساوي X صفراً ($X = 0$) يصبح

$$C = C_O = \frac{N}{2(\pi DT)^{1/2}}$$

درجـــات الحريـــة

علما أن جزيئات أي غاز في درجة حرارة معينة تكون في حالـــة حركـــة مســـتمرة وتمتلك جزيئات الغاز طاقة حركية توازي قدرتها علي الحركة والانتقـــال . والقـــدرة الحركية للجزيئات لا تقتصرعلي قابلية انتقالها من موقع ألي آخر لان هناك حركـــات أخري تحدث في الجزيئة فالجزيئة الواحدة تعاني دوراناً حول محاور معينة ، وهـــذة الحركات الدورانية تساهم في الطاقة الحركية للجزيئات . والجزيئة الغازية تضم في أكثر الأحيان أكثر من ذره واحدة ، وان الذرات المختلفة في الجزيئة ترتبط معاً عادة بواسطة روابط كيميائية .وعلي هذا فإن ذرات الجزيئة الواحدة تعاني حركات اهتزازية وإن الطاقة الاهتزازية للجزيئات المختلفة تساهم في طاقة الغاز الكلية .

يمكن تصنيف أنواع الحركات التي تتميز بها جزيئات غاز في درجـــة حـــرارة معينة كما يلي :

- <u>حركة إنتقالية</u> (**Translational Motion**)

وتشمل هذة الحركة علي إنتقال مركز ثقل الجزيئة .

- <u>حركة دورانية</u> (**Rotational Motion**)

وتحدث هذة الحركة في كل جزيئة وينتج عنها كمية حركة زاوية حول مركز ثقل الجزيئة .

- <u>حركة إهتزازية</u> (**Vibrational Motion**)

وتشتمل علي اهتزازات الذرات التي تتكون منها الجزيئه ولا يترتب علي هذة الاهتزازات تغير مركز ثقل الجزيئة ، أو تغير في كمية الحركة الزاوية لها .

يعرف معدل الطاقة الحركية (E) الناتجة عن الحركة الانتقالية لجزيئة بالمعادلة

$$E = \tfrac{1}{2} m \bar{U}^2 = {}^3/_2 \; KT \qquad (50)$$

حيث K ثابت بولتزمان (**Boltzmann Constant**) . ومن المفيد الان دراسة هذة الطاقة بدلالة مركبات السرعة علي المحاور الثلاثة x , y , z . والمعروف أن معدل مربع السرعة U^2 ترتبط بمكوناتها علي المحاور الثلاثة $\bar{U}^2_x , \bar{U}^2_y , \bar{U}^2_z$

بالعلاقة (5) كما يلي _

$$\bar{U}^2 = \bar{U}^2_x + \bar{U}^2_y + \bar{U}^2_z \qquad (51)$$

فأذا ضرب طرفا المعادلة بالمقدار **½ m** نحصل علي _

$$\frac{1}{2} m \bar{U}^2 = \frac{1}{2} m \bar{U}^2_x + \frac{1}{2} m \bar{U}^2_y + \frac{1}{2} m \bar{U}^2_z \qquad (52)$$

أو أن :-

$$E = (E)_X + (E)_Y + (E)_Z \qquad (53)$$

وتدل هذة المعادلة علي ان معدل الطاقة الحركية للجزيئة الغازية **(E)** مؤلف من معدلات الطاقات الحركية المناظرة لحركة الجزيئة علي المحاور **x , y , z** .

ان توزيع معدل الطاقة الحركية الي مركبات معدل الطاقة باتجاه المحاور الثلاثة ناجم عن امكانية توزيع السرعةفي الفضاء الي مركباتها علي امتداد المحاور الثلاثة ، وتعتبر كل مركبة من مركبات الطاقة عن الحركة الجزئية باتجاة أحد المحاور الثلاثة المتعامدة ويصح كتابة -

$$(E)_X = (E)_Y = (E)_Z \qquad (54)$$

وأن

$$\begin{aligned} (E)_X &= \tfrac{1}{2} KT \\ (E)_X &= \tfrac{1}{2} KT \qquad (55) \\ (E)_X &= \tfrac{1}{2} KT \end{aligned}$$

وعلي هذا تكون قيمة معدل الطاقة الحركية المناظرة لحركة الجزيئة علي اي من المحاور الثلاثة المتعامدة هي **½ KT** والنسبة للمول الواحد **½ RT** . فالاتجاهات الثلاثة المتعامدة هي أمثلة لدرجات الحرية (**Degress of Freedom**) . وبذا يكون معدل الطاقة الحركية بالنسبة لكل درجة حرية هو **½ KT** بالنسبة للجزيئة الواحدة و **½ RT** بالنسبة لمول واحد من الجزيئات

وبتصور ثلاث محاور متعامدة يمكن أن تدور حولها مكونات الجزيئة الغازية ، وعلي هذا تكون للجزيئة الغازية ثلاث درجات من الحرية الانتقالية . والجزيئة الخطية (**Linear Molecule**). كالتي تشتمل علي ذرتين ، أي أن الجزيئة الثنائية الذرة (**Diatomic Molecule**). أو التي تشتمل في بعض الاحيان علي اكثر من ذرتين كما هو الحال مع بعض الجزيئات المتعددة الذرات **(Polyatomic Molecule)** تتميز عادة بمحورين للدوران لأن المحور الثالث يمر بالجزيئة نفسها بحيث أن دوران

الجزيئة حول هذا المحور الثالث يشتمل فقط علي حركة الألكترونات دون حـــدوث تغير في كمية الحركة الزاوية للجزيئة . وتبقي طاقة الجزيئة الخطية ثابتة من جـــراء حركتها حول هذا المحور . ينتج من هذا أن حركة الجزيئة الخطية تكون مصـــحوبة بتغير في كمية الحركة الزاوية وبالتالي في الطاقة ، وذلك نتيجـــة حركتهـــا حـــول محورين فقط ، فالجزيئة الخطية تمتلك إذن درجتين من الحرية الدورانية بينما تبقـــي درجات الحرية الدورانية للجزيئة غير الخطية (**Non-Linear Molecule**) ثلاث.

إذا اشتملت جزيئة علي **n** من الذرات فانها تمتلك **3n** من درجات الحرية .

وتتوزع هذه الدرجات علي حريات الانتقال والدوران والاهتزاز كما يلي –

(**1**) – تمتلك الجزيئة ثلاث (**3**) درجات من الحرية الانتقالية (**Translational Degrees of Freedom**)

(**2**) – تمتلك الجزيئة الخطية درجتين من الحرية الدورانية بينما تكون درجات الحرية الدورانية للجزيئة غير الخطية ثلاث .

(**3**) – يكون مجموع درجات الحرية الانتقالية والدورانية خمس (5) بالنسبة للجزيئة الخطية ، وست (6) بالنسبة للجزيئة غير الخطية .

(**4**) – تمتلك الجزيئة الخطية ($3n - 5$) من درجات الحرية الاهتزازية (**Vibrational Degrees of Freedom**) بينما تكون درجات الحرية الاهتزازية بالنسبة للجزيئة غير الخطية ($3n - 6$) .

يكون معدل الطاقة ($\bar{E}$) لمول واحد من جزيئات غاز موزعاً كما يلي –

(**1**) – معدل الطاقة الانتقالية ($\bar{E}_{tran}$) وتقدر قيمتة بـــ **½ RT** لكل درجة من درجات الحرية الانتقالية ، وبذلك يكون المجموع الكلي لمعدل الطاقة الانتقالية **3 (½ RT)** أي **$^3/_2$ RT** .

(**2**) – معدل الطاقة الدورانية ($\bar{E}_{rot}$) ، وتقدر قيمتة بـــ **½ RT** لكل درجة من درجات الحرية الدورانية ، وبذلك يكون المجموع الكلي لمعدل الطاقة الدورانية:–

الجزيئة الخطية **2 (½ RT)** أي **RT**

الجزيئة غيرالخطية **3 (½ RT)** أي **$^3/_2$ RT**

(3) – معدل الطاقة الاهتزازية ($\bar{E}_{vip}$) ، وتقدر قيمته بـــRT للدرجة الواحدة .

ويمكن وفق هذه الاسس حساب معدل الطاقة الحركية لجزيئة خطية مؤلفـــة من ذرتين للمول الواحد كما يلي –

$$\bar{E} = \bar{E}_{tran} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vip}$$
$$=3(½ RT) + 2 (½ RT) + (RT) = {}^{7}/_{2} RT$$

واذا كانت الجزيئة مشتملة علي ثلاث ذرات خطية ، فيكون معدل الطاقة للمول الواحد: –

$$\bar{E} =3 (½ RT) + 2 (½ RT) +4 (RT) = 6\,{}^{1}/_{2} RT$$

واذا كانت الجزيئة مشتملة علي ثلاث ذرات غير خطية ، فيكون معدل الطاقة للمول الواحد: –

$$\bar{E} =3(½ RT) + 3 (½ RT) +3 (RT) = 6 RT$$

مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية

The Equipartition Principle and Heat Capacity

أستناداً الي مبدأ تساوي توزيع الطاقة ، فان الغاز الذى يجري تسخينه الي درجـــة حرارة معينة يكتسب طاقة حرارية من خلال كافة درجات الحرية التي يمتلكها . ويقدر مقدار هذة الطاقة بـــ RT ½ للمول بالنسبة لكل محور من محاور الحرية الانتقالية اوالدورانية ، وبمقدار RT للمول بالنسبة لكل محور اهتزازي . ويمكن حساب السعة الحرارية عند حجم ثابت C_V من معدل الطاقة المكتسبة . وتقدر المساهمة الانتقاليـــة للسعة الحرارية C_{Vt} بـــ $^{3}/_{2}$ R أي **12.48** جول للدرجة المطلقة للمول الواحد من الغاز علي أعتبار أن قيمة R تساوي **8.314** جول للدرجة المطلقة للمول . أن هـــذه القيمة المحسوبة وفق مبدأ تساوي توزيع الطاقة قابلة للمقارنة مع القـــيم المستخلصـــة عملياً بالنسبة للغازات الاحادية الذرة مثل **Ar , Ne , Ee** وهذه الغازات تمتلك فقـــط درجات حرية انتقالية ، أي انها تخلو من درجات الحريـــة الداخليـــة ، أمـــا الســـعة الحرارية المستخلصة للغازات الثنائية الذرة أو المتعددة الذرات فانها تزيد علي المقدار **12.48** جول للدرجة للمول ، وتزداد قيم السعة الحرارية لمثل هـــذه الغـــازات مـــع ارتفاع درجة الحرارة ، وتشـــيرهذه النتيجـــة الـــي مســـاهمات درجـــات الدورانيـــة والاهتزازية في السعة الحرارية لهذه الغازات .

ويتنبأ مبدأ تساوي توزيع الطاقة عن معدل طاقة بمقدار $^{7}/_{2}$ RT بالنسبة لغـاز ثنائي الذرة ، والمساهمة الانتقالية للسعة الحرارية (عند حجم ثابـت) C_{V}، المقابلـة لمثل هذا المعدل بـ $^{7}/_{2}$ R أو **29.10** جول للدرجة المطلقة للمـول . والواقـع أن بلوغ هذه القيمة من السعة الحرارية عند ثبوت الحجم لا يتحقق الا في درجات الحرارة العالية . أما بالنسبة للغازات المتعددة الذرات فان التباين بين القيمـة العمليـة للسـعة الحرارية C_V والقيمة التي يتنبأ بها تساوي توزيع الطاقة يكون عادة اكبر مما في حالة الغازات الثنائية الذرة وليس باستطاعة مبدأ تساوي توزيع الطاقة تعليل بعض الظواهر مثل

(**1**) كون قيمة C_V المستخرجة عملياً أكبر من القيمة التي يتنبأ بها مبدأ تساوي توزيع الطاقة

(**2**) تزايد قيم C_V مع ارتفاع الحرارة .

(**3**) تباين قيم C_V بالنسبة للغازات الثنائية الذرة .

والواقع أن النظرية صالحة فقط بالنسبة للحركة الانتقالية ، ولكنها لا تنطبق علي الحركات الدورانية والاهتزازية . ولما كان مبدأ تساوي توزيع الطاقـة نتيجـة مباشرة للنظرية الحركية ، وبصوره خاصة لقانون توزيع بولتزمان – ماكسويل ، لذا فان هناك حاجة ماسة الي نظرية أساسية أقدر علي معالجة مشكلة السعة الحراريـة ، وقد أصبحت هذه المعالجة ممكنة الان في ضوء نظرية الكم .

توزيع السرعات الجزيئية

عبرنا في المعادلة (**18**) عن الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة (**r.m.s.**) والمهم في هذا الموضوع التعرف علي القيم المختلفة للسرعة الجزيئية التي تساهم في تحديد قيمة الجذر التربيعي للمعدل ولتحقيق ذلك فانه يستعان بمـا يسـمي توزيـع بولتزمان (**Boltzmann Distribution**) علي محور واحد المبين في العلاقـة التالية :

$$\frac{dn'}{n'} = A \ e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT} . dU_x \qquad (56)$$

ويعبر المقدار dn'/n' عن كسر الجزيئات التي تتراوح سرعـها علي محور واحـد

(X) من U_x الي $U_x + dU_x$ باعتبار n' العدد الكلي للجزيئات في وحدة الحجم والمقدار الاسي في هذه العلاقة يشتمل علي نسبة الطاقة الحركية المناظرة للسرعـــة (مقدارها $\frac{1}{2}mU_x^2$) الي الطاقة KT . ويلاحظ في المعادلــة (56) أن قيمـــة المقدار dn'/n' تقل مع تزايد قيمة السرعة U_x اذ تقل قيمة المقدار الاسي بزيادة قيمة U_x ، وهذا يوضح بان كسر الجزيئات التي تتراوح سرعها من U_x الي $U_x + dU_x$ يكون أكبر في السرع المنخفضة . ويدعي المقدار الاسي ($e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT}$) بعامل بولتزمان (Boltzmann Factor) أو العامل الاسي (Exponential Factor) أما A فهو ثابــت التناسب والذى يعتــمد قليـــلاً علي درجــة الحرارة .

يمكن ايجاد قيمة الثابت A من تكامل الطرف الايمن للمعادلة (56) علي مدي قيم السرعة من الصفر الي ما لا نهاية كما يلي ـ

$$\int_0^\infty A\, e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT}\, dU_x = 1 \qquad (57)$$

$$A = \frac{1}{\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT}\, dU_x} \qquad (58)$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \qquad (59)$$

وبادخال قيمة A من هذة العلاقة في المعادلة (56) نحصل علي :

$$\frac{dn'/n'}{dU_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}\; e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT} \qquad (60)$$

ويبين الشكل (5) توزيع بولتزمان للسرع علي محور واحد (محور X) كما ورد في المعادلة (60) ، وفيه تلاحظ علاقــة المقــدار $(dn'/n')/dU_x$ علـــي المحور العمودي مقابل السرعة U_x علي المحـــور الافقـــي . ويلاحـــظ في الشكل ان

الكسر الاكبر من الجزيئات يناظر أقل قيمة للسرعة ، وهي سرعـــة الصفر .فالقيـــمة القصوي لـــ $(dn' / n') / dU_x$ توازي سرعة الصفر. وبالنظر لاحتواء معادلة بولتزمان (وتدعي أيضاً بقانون بولتزمان) علي عامل بولتزمان الاســـي وأن الأس مسبوق باشارة سالبة فان المقدار dn' / n' يتناقص بسرعة بالغة مع تجاوز السرعة لقيمة الصفر . ويعبر المحور الافقي الاسفل في الشكل (5) عن جميع قيم الســـرعة المحتملة ، ولذا يلاحظ بان التدريج علي محور **X** مشابه في الاتجاه الموجب ($+x$) للاتجاه السالب ($-x$) ، ويلاحظ أيضاً الشكل (5) أن تدريجاً للطاقة قـــد أضـــيف كمحور أفقي علوي . ونظراً لاحتواء الطاقة الحركيـــة $\frac{1}{2}mU^2_x$ فـــي أس عامـــل بولتزمان علي مربع السرعة U^2_x فان قيم الطاقة الحركية علي امتداد المحور الافقـــي الاعلي موجبة القيمة . ولابد من بيان أن التعامل وفق الشكل (5) بتوزيع الســـرع علي محور واحد وأن الاحتمال الاكبر ، أي القيمـــة القصـــوي للمقـــدار (dn' / n') المناظر للسرعة صفر علي محور واحد (محور السرعة U_x) لا يعني بالضـــرورة أن السرعة الاكثر احتمالاً هي السرعة صفر .

إستطاع ماكسويل **(Maxwell)** عام **1860** التوصل الي معادلة توزيع الســـرع الجزيئية علي ثلاث أبعاد (**Three Dimensional**) ، ويسمي التوزيع المستحصل بتوزيع ماكسويل – بولتزمان **(Maxwell – Boltzmann Distribution)** .

ويعبر عن كسر الجزيئات (dn' / n') التي تتراوح مركبات سرعتها من U_x الي $U_x + dU_x$ ومن U_y الي $U_y + dU_y$ ومن U_z الي $U_z + dU_z$ كما يلي -

$$dn' / n' = \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}\, e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT}\, dU_x\right]\left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}\, e^{-\frac{1}{2}mU_y^2/KT}\, dU_y\right]\left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}\, e^{-\frac{1}{2}mU_z^2/KT}\, dU_z\right] \quad (61)$$

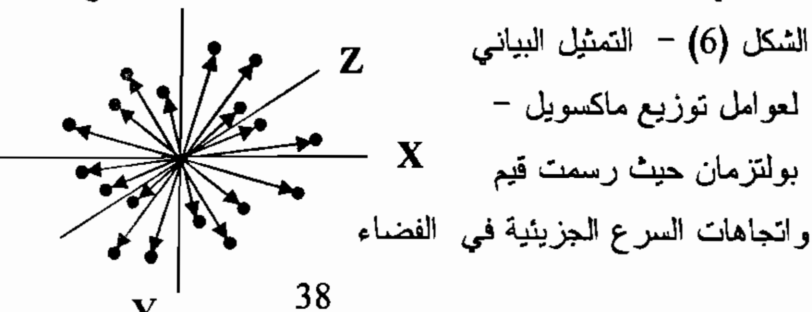
وأن :-

$$\frac{dn' / n'}{du_x\, du_y\, du_z} = \frac{m^{3/2}}{2\pi KT}\, e^{-\frac{1}{2}m(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2)\,KT}$$

الشكل (5) – توزيع السرعة علي بعد واحد بالنسبة

لجزيئات النيتروجين في درجتي 298 و 1500 مطلقة

والان عند تصور أن حجماً صغير تتمثل فية السرع الجزيئية علي شكل نقاط موزعة حول نقطة مركزية ضمن الحجم الصغير كما في الشكل (6) والنقاط الموزعة حول نقطة المركز تمثل في الواقع قيم واتجاهات السرع المختلفة في الفضاء ، وتكون كثافة اي نقطة مقياساً لقيمة سرعة معينة ، وأن جميع النقاط الواقعة علي نفس البعد من المركز في الحجم الصغير تناظر نفس قيمة السرعة **U** التي ندعوها الان بالانطلاقة (**speed**) بالنظر لعدم أعتمادها علي الاتجاه ويبقي رمزها **U**. والنقاط المحصورة بين قيمتي الانطلاقة **U** و **U+ d U** تؤلف غلافاً كروياً يبلغ حجمه $4 \pi U^2 dU$



الشكل (6) – التمثيل البياني لعوامل توزيع ماكسويل – بولتزمان حيث رسمت قيم واتجاهات السرع الجزيئية في الفضاء

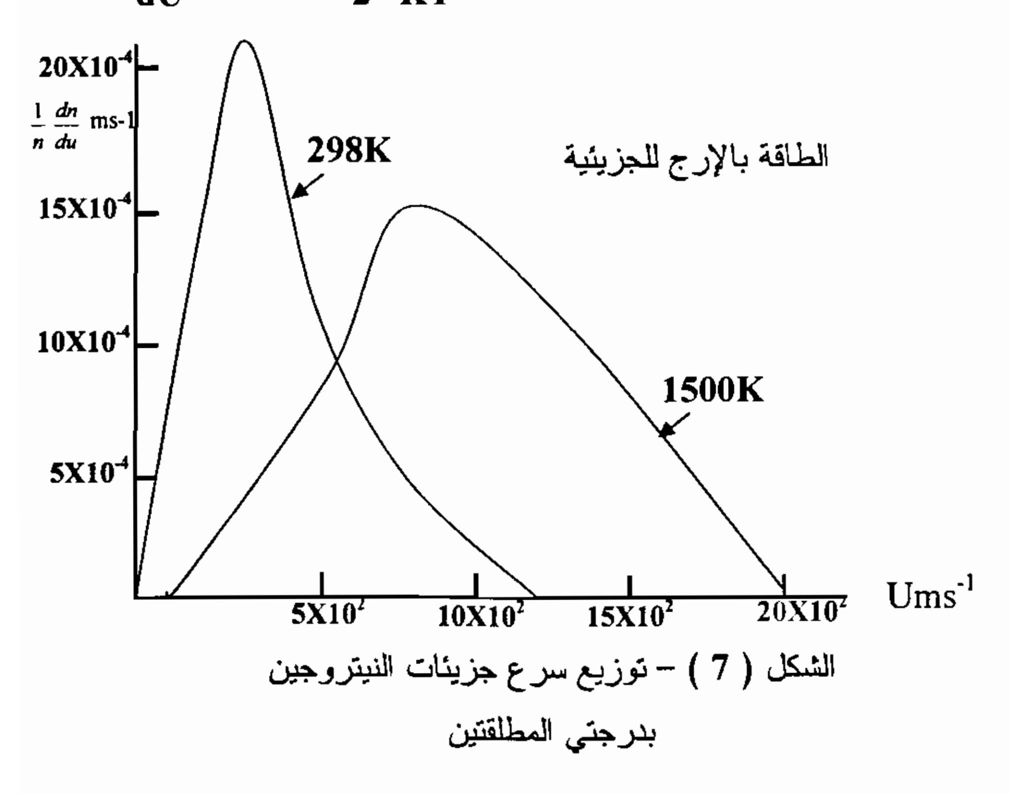
ولغرض الحصول علي عدد النقاط الواقعة ضمن هذا الحجـــم $(4\ \pi\ U^2\ dU)$ فانـــه سيستعاض في المعادلة (62) عن :

(1) المقدار $du_x\ du_y\ du_z$ بالحجم $4\ \pi\ U^2\ dU$

(2) المقدار $u^2_x + u^2_y + u^2_z$ بالمقدار U^2

وبذلك يصبح توزيع ماكسويل – بولتزمان علي ثلاثة أبعاد بالشكل الاتي :-

$$\frac{dn' / n'}{dU} = 4\ \pi \left(\frac{m}{2\ KT} \right)^{3/2} e^{-½ mU / KT}\ U^2 \qquad (63)$$



الشكل (7) – توزيع سرع جزيئات النيتروجين بدرجتي المطلقتين

والشكل (7) يبين العلاقة البيانية المناظرة للمعادلة (63) حيث رسمت قيم $\frac{dn'}{dU}$. $\frac{1}{n'}$ مقابل قيم الانطلاقة U . والانطلاقة الاكثر احتمالاً في الشكل (7) لا تساوي صفراً وانما تمتلك قيمة تكافئ تقريباً الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة . ويلاحظ في الشكل (7) أن قيم الانطلاقة علي المحور الافقي موجبـــة ، وان هنـــاك نهايـــة قصوي (**Maximum**) في الشكل تناظر الانطلاقة الاكثر احتمالاً . والمقدار الاسي في معادلة بولتزمان المعادلة (60) وفي معادلة ماكسويل – بولتزمان المعادلة(63)

يعبر عن التناقص في عدد الجزيئات ذات السرع العالية . ان وجود المقدار U^2 في معادلة ماكسويل – بولتزمان هو الذي يجعل الانطلاقة الاكثر احتمالاً وفق هذا التوزيع مكافئة للجذر التربيعي لمعدل السرعة وليس صفراً كما في توزيع بولتزمان .

ونحصل علي معدل مربع السرعة $\overline{U^2}$ بضرب كسر الجزيئات n' / dn' في مربع الانطلاقة U^2 المراد الحصول علي معدلها ، ثم يكامل المقدار الناتج ضمن حدود الانطلاقات المحتملة من صفر الي ما لا نهاية ، كما يلي

$$\overline{U^2} = \int_o^{\infty} U^2 \frac{dn'}{n'} \qquad (64)$$

أو أن :

$$\overline{U^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \int_o^{\infty} U^2 \; e^{-\frac{1}{2}mU^2/KT} \; dU^{\cdots} \qquad (65)$$

وان :

$$\overline{U^2} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \left(\frac{2KT}{m}\right)^{5/2} \frac{3}{8}\sqrt{\pi} \qquad (66)$$

وان

$$\overline{U^2} = \left(\frac{3KT}{m}\right) \qquad (67)$$

وعليه :

$$\sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{\left(\frac{3KT}{m}\right)} \qquad (68)$$

والبنسبة لمول واحد من الجزيئات (حيث $M= Nm$) يكون –

$$\sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{\left(\frac{3RT}{M}\right)} \qquad (69)$$

كما يمكن الحصول علي معدل الانطلاقة U من العلاقة –

$$\overline{U} = \int_o^{\infty} U \frac{dn'}{n'} \qquad (70)$$

وبحل هذة المعادلة نحصل علي –

$$\overline{U} = \sqrt{\frac{8\,KT}{\pi\, m}} \qquad (71)$$

وبالنسبة لمول واحد من الجزيئات –

$$\overline{U} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\, m}} \qquad (72)$$

ويلاحظ في الشكل (7) ان مدي توزيع السرع في درجات الحرارة المنخفضة

(298 درجة مطلقة مثلاً) يكون ضيقاً ويزيد هذا المدى أتساعاً مــع ارتفــاع درجــة الحرارة ، اضافة الي ان التوزيع يزحف في درجات الحرارة العالية (1500 مطلقــة مثلاً) نحوالسرع العالية .

وقد يتعامل المرء أحياناً مع الانطلاقة الاكثر احتمالاً ويرمز لها بـــ α والتــي تناظر النهاية العليا في توزيع ماكسويل – بولتزمان في الشكل (7) . ولغرض ايجاد مثل هذه الانطلاقة فانة يلزم تفاضل المعادلة (63) وجعل النـــاتج مســـاوياً صـــفراً لغرض الحصول علي قيمة الانطلاقة المناظرة للنهاية القصوي ، وهي تساوي :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\,KT}{m}} = \sqrt{\frac{2\,RT}{M}} \qquad (73)$$

وهكذا تتوفر ثلاث أنواع من السرعة الجزيئية

(1) الجزر التربيعي لمعدل مربع السرعة ويرمز لها بـــ $\sqrt{\bar{U}^2}$

(2) معدل الانطلاقة $\bar{U}$

(3) الانطلاقة الاكثر احتمالاً α

وترتبط أنواع السرع هذه معاً بالعلاقة –

$$\sqrt{\bar{U}^2} : \bar{U} : \alpha = 1 : 0.92 : 0.82 \qquad (74)$$

وتبين هذه العلاقة ان السرع الثلاث لا تختلف عن بعضها البعض كثيراً من حيث القيمة . وبادخال قيم π و R في المعادلة (72) تصبح المعادلة كما يلي :

$$\bar{U} = 145.5\sqrt{\frac{T}{M}} \quad ms^{-1}$$

ويمكن ايجاد قيم $\bar{U}$ لبعض الغازات والابخرة في $T = 293\ K$ من استخدام أوزانها الجرامية ، والقيم الناتجة مدونه أدناه –

H_2 : $\bar{U}$ = 1760 m / s
N_2 : $\bar{U}$ = 470 m / s
O_2 : $\bar{U}$ = 440 m / s
N_2O : $\bar{U}$ = 587 m / s

والانطلاقات هذه في درجة الحرارة الاعتيادية (293 K) تزيد كثيراً علي السرعة البالغة 330 متراً في الثانية .

بعض القيم العددية لخواص التصادم

لحساب خـــواص التصـــادم (Collision Properties) $Z_{11}, Z_1, L, б$ لغاز النيتروجين في 25 درجة مؤية وضغط (1) جــو . يســتعان بلزوجــة غــاز النيتروجين البالغة $\eta = 178 x 10^{-6}$ poise $= 1.78 x 10^{-3}$ $Kgm^{-1} s^{-1}$ أي $1.78x10^{-3}$ كيلو جرام للمتر في الثانيةالواحدة . يحســـب أولاً عــدد الجزيئـــات (n\`) في المتر المكعب بدرجة 25 مؤية وضغط (1) جو بالاستعانة بعدد أفوجادرو من الجزيئات $6.02 x 10^{23}$ في 22.414 لتراً أو 0.022414

$$n` = \frac{6.02 \times 10^{23}}{(0.022414)(298.16)(273.16)}$$

$$= 2.465 \times 10^{19} \text{ molecules.}$$

ثم يحسب معدل الانطلاقة الجزيئية ($\bar{U}$) من المعادلة

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{(8)(8.314)(298.16)}{\pi (0.02802)}}$$

$$= 0.475 \times 10^{3} \text{ ms}^{-1}$$

كما تبلغ كتلة الجزيئة الواحدة (m) بالكيلو جرام –

$$m = \frac{0.02802}{6.024 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

ثم يحسب قطر التصادم (б) بعد اعادة ترتيب المعادلة (28) :-

$$б = \sqrt{\frac{\bar{U}m}{2\sqrt{2}\pi\eta}} = 3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

ويستعان بعد ذلك بالمعادلات من (20) الي(23) كما يلي –

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n`} = 6.5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$Z_1 = \sqrt{2}\ \pi\ б^2\ \bar{U}\ n` = 7.31 \times 10^{9} \text{ collisions}^{-1}$$

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \; 6^2 \; \bar{U} \; (n')^2$$

$$= 8.99 \times 10^{34} \text{ collisions}^{-3} \quad s^{-1}$$

الاندفاق والحزم الجزيئية

تعتمد الظواهر الغازية المختلفة أما علي سلوك الجزيئات الغازية في الفضاء كما هو الحال مع ضغط الغاز ، أو علي اصطدامات جزيئات الغاز بسطح كما في دراسات الامتصاص العامل الحافز غير المتجانس ، وهناك ظواهر أخري تعتمد علي مـرور جزيئات الغاز من خلال ثقب صغير كما في دراسات الاندفاق والحـزم الجزيئيـة . والحزمة الجزيئية تؤلف الان وسيلة مهمة لدراسة خواص وتفاعلات بعض الغازات . وتنتج الحزمة الجزيئية عند السماح لجزيئات غاز بالمرور من خلال ثقب صغير فـي الوعاء الذى يحتوي علي الغاز الي اناء مفرغ من الهواء . والجزيئات التي تخرج من الثقب الصغير تسير عادة بصورة خطوط مستقيمة .

ولحساب معدل السرعة للجزيئات في الحزمة الجزيئية التـي يفتـرض مسـيرتها باتجاه موجب علي محور X . ومعدل السرعة المطلوب للجزيئات $\bar{U}_x$ (+) التي تمتلك مركبات سرعة في اتجاه X الموجب المعطي بالعلاقة :-

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{\int_0^\infty U_x \frac{dn'/n'}{dU_x} dU_x}{\int_0^\infty \frac{dn'/n'}{dU_x} dU_x} \qquad (75)$$

بالاستعانة بالمعادلة (60) نحصل علي

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_0^\infty U_x \; e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT} dU_x}{\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}mU_x^2/KT} dU_x} \qquad (76)$$

نحصل من حل هذة المعادلة علي :-

$$\bar{U}_{x(+)} = \sqrt{\frac{2KT}{\pi m}} \qquad (77)$$

ولما كان معدل الانطلاقة U معطي بالعلاقة (71) كما في

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8\,KT}{\pi\, m}}$$

يستنتج من العلاقتين الاخيرتين أن :

$$\bar{U}_{x\,(+)} = ½\ \bar{U} \qquad (78)$$

ونظراً لعدم اعتماد توزيع السرع في اتجاه معين X ، Y ، Z علي التوزيع في اتجه آخر ، لذا فان العلاقة (78) تنطبق علي الجزئيات التي تتحرك باتجاهات عشوائية مثلما تنطبق علي الجزيئات التي تتحرك باتجاه معين . والنتيجة هذه تفيد في اشتقاق معادلة الاندفاق (**Effusion**) للتعبير عن مرور جزيئات غاز من خلال ثقب صغير في الوعاء الذي توجد فيه الجزيات .

بتصور أن ثقباً له وحدة المساحة في جدار وعاء وان الوعاء يحتوي علي جزيئات غاز بدرجة حرارة معينة . وبافتراض ان وحدة الحجم في الوعاء تضم **n\`** من جزيئات الغاز ، وان ( **n\` / 2**) من الجزيئات تتحرك باتجاه **X** الموجب ويبلغ عدد الجزيئات الغازية التي تصل الي الثقب بقدر عدد الجزيئات الموجودة في المنطقة التي لها وحدة مساحة المقطع وطولها بقدر $\bar{U}_x\ (+)$ ، بحيث ان سرعة الاندفاق **(Rate Effusion)** :

$$\text{سرعة الإندفاق} = \frac{n`}{2}\ \bar{U}_x\ (+) = ¼\ n`\bar{U} \qquad (79)$$

بالاعتماد علي المعادلات (72) و (77) و (78) يكون :-

$$\text{سرعة الإندفاق} = n`\ \sqrt{\frac{KT}{2\,\pi\, m}} = n`\ \sqrt{\frac{RT}{2\,\pi\, M}} \qquad (80)$$

حيث **M** الوزن الجزيئي الجرامي للغاز . والمعادلة (80)تعبر عن سرعة الاندفاق ، وهي تتفق مع قانون جراهام الذي يربط بين عدد الجزيئات الغازية في وحدة الزمن والجزر التربيعي للكتلة الجزيئية .

قياس الضغط البخاري للمواد الصلبة بطريقة الاندفاق

يستعمل الرمز $\sqrt{}$ للتعبير عن عدد اصطدامات جزيئات غاز بوحدة المساحة لجدار في وحدة الزمن ، حيث :

$$\sqrt{} = n`\ \sqrt{\frac{KT}{2\,\pi\, m}} = n`\sqrt{\frac{RT}{2\,\pi\, M}} \qquad (81)$$

والعلاقة هذة شبيهة بالمعادلة (80) التي تعبر عن سرعة اندفاق غاز من خلال ثقب صغير والعلاقة (81) تعتبر الاساس في طريقة كندسن(**Knudsen Method**) لقياس الضغط البخاري للمواد الصلبة . تبلغ كتلة (W) الجزيئات التي تصطدم في الثانية الواحدة بفتحة تبلغ مساحتها محدة السطح :

$$W = \sqrt{M / N} \qquad (82)$$

حيث **N** عدد أفوجادرو ، **M** الوزن الجزيئي الجرامي .

وباستخدام القانون العام للغازات بصيغة $P = n^{`}RT / N$ نحصل علي العلاقة :

$$P = W \left(\frac{2 \pi RT}{M} \right)^{1/2} \qquad (83)$$

حيث P هو الضغط (أو الضغط البخاري) بوحدات النيوتن علي المتر المربـــع و W سرعة الاندفاق من خلال ثقب بوحدات الكيلو جرام في المتر المربع في الثانية الواحدة

<u>مثال</u> قيس الضغط البخاري للبريليوم الصلب في خلية تحتوي علي ثقب صغير قطره **0.318** سنتتمتر . وكان بخار البريليوم الصلب يتسرب من خلال الثقب مسبباً نقصاً في وزن المادة الصلبة مقداره **9.54** دقيقة في **60.1** دقيقة بدرجــة **1457** مطلقــة . احسب الضغط البخاري للبريليوم –

<u>الحل</u> :–

$$P = W \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

$$P = \frac{(9.54 x 10^{-6} Kg)}{(0.159 x 10^{-2} m)^{2} (60 x 60.15)} \sqrt{\frac{2(8.314 JK^{-1} mol^{-1})(1457K)}{(9.013 x 10 Kgmol)^{-1}}}$$

$$P = 0.968 \text{ N m}^{-2}$$

$$P = \frac{0.968 Nm^{-2}}{101,325 Nm^{-2} atm^{-1}}$$

$$= 9.55 \times 10^{-6} \text{ atm.}$$

اصطدام الجزيئات بالسطح

يعبر عن عدد جزيئات الغاز التي تصطدم بوحدة السطح في وحدة الزمن بالرمز n_S وهذا المقدار يرتبط بمعدل الانطلاقة $\bar{U}$ كما في العلاقة (79)

$$n_S = \frac{1}{4} n' \bar{U} \qquad (84)$$

بالتعويض عن n' بدلالة $\frac{NP}{RT}$ حيث P ضغط جزيئات الغاز وعن $\bar{U}$ بدلالة المقدار $\sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\, m}}$ نحصل علي

$$n_S = \frac{1}{4} \frac{NP}{RT} \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\, m}} \qquad (85)$$

أو أن :-

$$n_S = \frac{NP}{(2\pi MRT)^{1/2}} \qquad (86)$$

فإذا عوض من قيمة الثابت R وجعلت وحدة P بالملمتر زئبق و n_S بدلالة عدد الجزيئات في السنتمتر المربع من السطح نحصل علي

$$n_S = 3.52 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \qquad (87)$$

ويلاحظ قيم n_S في 20 مئوية (أو 293 K) بالنسبة لثلاثة غازات كالآتي –

H_2 : n 11.0×10^{23} molecule cm^{-2} s^{-1}

N_2 : n 2.94×10^{23} =

O_2 : n 2.75×10^{23}

يلاحظ من هذه الارقام أن قيم n_S للغازات تكون عالية جداً . وأن قيمة n_S المحسوبة بالنسبة لغاز الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي تكافئ اصطدام مولين من الهيدروجين علي السنتمتر المربع الواحد من السطح في الثانية الواحدة .

إن مواداً كثيرة كالسليلوز والنشا والبروتين تجذب اليها بخار الماء بسرعة هائلة . فبإفتراض تعريض سطح إحدي هذه المواد في درجة 20 المئوية الي الجو الاعتيادي عندما تكون الرطوبة النسبية 10% يعتبر مثل هذا الجو جافاً نسبياً ويكون بخار الماء فيه 1.75 ملمتر زئبق .

ويفاد من العلاقة (87) بانه عند الاتزان ، فان (8.5×10^{20}) جزيئة ماء تصطدم

بالسنتمتر المربع الواحد من السطح في الثانية الواحدة في مثل هذا الجو الجاف نسبياً.
ويجب ان يكون واضحاً ان (10^{15}) جزيئة ماء فقط تكفي لتغطية مثل هذا السطح تغطية كاملة خلال ثانية واحدة . كما يلاحظ أن مثل هذا المقدار من جزيئات الماء تصطدم بالسنتمتر المربع من السطح المعرض للجو في كل واحد مليون من الثانية.
أن هذا الرقم العالي الذي ينطوي علية n_S هو الذي يسبب حدوث ظاهرة الامتزاز علي السطوح بسرعة هائلة في الظروف الاعتيادية .

نظرية السلوك غير المثالي ومعادلة فاندرفال

Theory of Nonideal Behaviour and Vander Waal's Equation

يفاد من النظرية الجزيئية الحركية في أشتقاق القوانين الغازية التي تصف السلوك المثالي للغازات . والمعلوم من دراستنا السابقة لخواص الغازات ان الغازات الحقيقية (Real Gases) تحيد وبدرجات متفاوتة عن السلوك المثالي ، مما يستلزم ادخال بعض التعديلات علي النظرية الجزيئية الحركية وعلي القوانين الغازية المثالية لكي تكون قادرة علي وصف سلوك وخواص الغازات الحقيقية وقد أدخل الكيميائي الهولندي فاندرفال (Vander Waal) عام **1873** عاملين إخرين الي نموزج النظرية الجزيئية الحركية كي يمكن تعليل محيد الغازات الحقيقيةعن السلوك المثالي وقد علل فاندرفال فشل تطبيق القانون العام $PV = nRT$ غلي سلوك الغازات الحقيقية بانة نتيجة لإهمال عاملين مهمين :

(**1**) الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز نفسها .

(**2**) قوي التجاذب بين جزيئات الغاز الحقيقي .

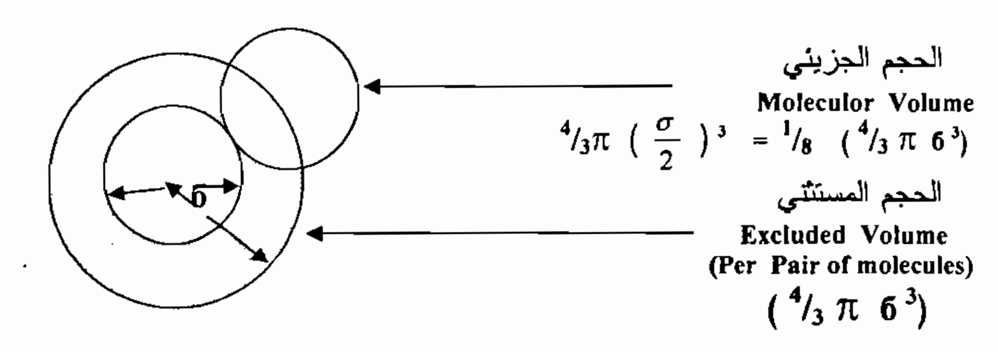
عندما يوضع **n** من مولات غاز في وعاء حجمه **V** فان الحجم الذي تتحرك فيه الجزيئات يكون مساوياً الي **V** فقط . عندما يصح اهمال الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز ، وهو يسمي بالحجم المستثني (**Excluded Volume**) . فالحجم المستثني يعبر عن حجم جزيئات الغاز نفسها وانه لا يجوز لنا اهماله قياساً بحجم الوعاء **V** في جميع الضغوط ودرجات الحرارة . فالحجم المستثني غير متاح لحركة الجزيئات فيه ، حيث ان الحجم الذي تستطيع جزيئات الغاز الحركة فيه بحرية هو أقل من

المقدار V . فاذا كان الحجم المستثني لمول واحد من الغاز هو b فان مثل هذا الحجم لـــ n من الجزيئات يساوي nb ولابد من طرح هذا المقدار من الحجم الكلي للوعاء V لغرض الحصول علي الحجم الحر الذي تستطيع جزيئات الغاز التحرك فيه فعــلاً والذي يساوي (V- nb) وتعتمد قيمة b علي طبيعة الغاز ، ويمكن تصور الحجــم المستثني b بالنسبة لجزيئتين من الشكل (8) حيث يفترض أن الجزيئة علي شــكل كرة قطرها σ . فالحجم المستثني بالنسبة لجزيئتين يساوي $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$ وبالنســبة لجزيئة واحدة نصف هذا المقدار أي $\frac{1}{2}(\frac{4}{3}\pi\sigma^3)$. كما ويبلغ الحجــم الفعلــي للجزيئة الواحدة عندئذ :

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right)$$

وعليه يكون الحجم المستثني بالنسبة لمل واحد من الجزيئات أربع مرات بقدر الحجم الفعلي للجزيئات نفسها أي أن –

$$b = 4N\,\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \qquad (88)$$



الشكل (8) الحجم المستثني (المساحة المخططة) بالنسبة لجزيئتين بالاستناد الي علاقة فاندرفال

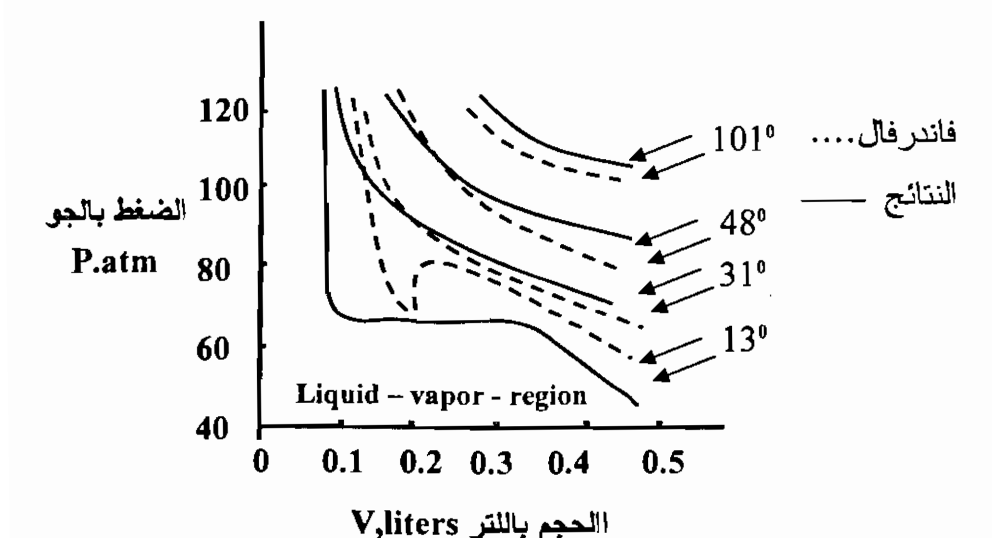
وتعمل قوة التجاذب بين اية جزيئة والجزيئات المحيطة بها علي سحب تلك الجزيئات نحوها ، وتعمل قوة التجاذب هذه جنباً الي جنب مع الضغط المفروض علــي الغــاز علي حفظ جزيئات الغاز معاً ضمن الحجم الذي يوضع فيه .ان تأثير الجزيئة الواحدة في الحفاظ علي جزيئات الغاز معاً من خلال قوة التجاذب بينهــا وبــين الجزيئــات

المجاورة لها يتناسب مع عدد الجزيئات . وعندما يحتوي الوعاء الذي حجمة **V** علي **n** مول من الجزيئات ، فان عدد مولات الغاز غي وحدة الحجم هو **n/V** . ولما كانت كل جزيئة من الجزيئات المجاورة تقوم هي الاخري بجذب الجزيئات المجاورة لها فان السحب الكلي لجزيئات الغاز من جراء قوي التجاذب يتناســب مع$(n/V)^2$. ويأتي تماســك جزيئــات الغــاز ضمــن حجــم الوعــاء الــذي توجــد فيــه الجزيــئات من جراء الضغط الخارجي **P** المؤثر في الجزيئات بالجزيئات بالاضافة الــي تــأثير قوى التجاذب بين الجزيئات والتي تناسب المقدار $(n/V)^2$. فإذا جعــل **a** عــاملاً للتناسب فإن الضغط الكلي الذي يساعد علي تماسك جزيئات الغاز هو$(p + \frac{an^2}{V^2})$

وبذلك تصبح معادلة فاندروفال كما في :-

$$(p + \frac{an^2}{V^2}) \; (V - nb) = nRT \qquad (89)$$

وتغيد هذه لمعادلة في وصف علاقات الضغط بالحجم ودرجــة الحــرارة **(PVT)** للغازات الحقيقية ويمكن إستخدام هذه المعادلة في حساب قيم مناسبة لكل من **a** و **b** بالنسبة لكل غاز من الغازات . ويمكن ابراز أهمية معادلة فاندرفال بالنسبة لغاز ثنائي أوكسيد الكاربون في الشكل (9) والجدول (4)



الشكل (9) – مقارنة منحنيات **PV** المستحصلة من معادلة فاندرفال بالنسبة لغاز ثنائي أوكسيد الكاربون الملاحظة عملياً وذلك بالقرب من النفطة الحرجة.

معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة

Vander Waal's Equation and the Critical Point

يبين الشكل (9) قدرة معادلة فاندرفال علي وصف السلوك الغازي وصفاً معقولاً في المناطق التي يتوازن فيها سائل (غاز مسال) مع بخاره أي حيث يبدأ حيود الغاز عن السلوك المثالي . ويلاحظ في الشكل نقطة الإلتواء الأفقية c (Horizontal Point of Inflection) حيث تظهر مثل هذه النقطة في درجة حرارية ثابتة وعند قيم معينة للثابتين a و b . والواقع أن نقطة الإلتواء الأفقية هي التي تدعي بالنقطة أو الدرجة الحرجة (Critical Point) ويمكن بواسطتها إيجاد قيمة كل من a و b كما يلي :

يمكن كتابة معادلة فاندرفال (63) بالنسبة لمول واحد من الغاز كما يلي :-

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

ولغرض دراسة نقطة الإلتواء الأفقية فينبغي كتابة المشتقتين الاولي والثانية للمعادلة (90) بالنسبة للحجم علي النحو التالي :-

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \qquad (91)$$

وكذلك:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \qquad (92)$$

وتكون قيمة كل من المشتقتين في المعادلتين (91) و (92) صفراً عند نقطة الإلتواء الأفقية (النقطة الحرجة c) ، فاذا رمز للضغط في هذه النقطة بـــ P_C وللحجم V_C ولدرجة الحرارة الحرجة T_C فان :-

$$P_C = \frac{RT_C}{(V_C - b)} - \frac{a}{V^2_C} \qquad (93)$$

$$V_C = \frac{-RT_C}{(V_C - b)^2} + \frac{2a}{V^3_C} \qquad (94)$$

$$T_C = \frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} - \frac{6a}{V^4} \qquad (95)$$

ويمكن حل المعادلات الثلاث الأخيرة للحصول علي قيم a , b , R بدلالة $T_C , V_C ,$ P_C كما يلي :-

$$b = {}^{1}/_{3} V_C \qquad (96)$$

$$a = 3P_C V^2_C \qquad (97)$$

$$R = \frac{8P_C V_C}{3T_C} \qquad (98)$$

معادلة فاندرفال وقانون الحالات المناظرة

Vander Waals Equation and the Law of the Corresponding States

علم مما سبق أنه يمكن وصف سلوك أي غاز بدلالة متغيـرات تشـتمل علـي علاقات P , V , T بالظروف الحرجة ولتحقيق ذلك استعملت المتغيرات المختزلة (**Reduced Variables**) T_R , V_R , P_R بدلالة الثوابت الحرجة $T_C , V_C ,$ P_C كما يلي :

$$P_R = P/P_C \quad , \quad V_R = V/V_C \quad , \quad T_R = T/T_C \qquad (99)$$

فاذا عرفت الثوابت الحرجة فانه يكون بالمكان عندئذ دراسـة سـلوك الغـاز بدلالـة المتغيرات المختزلة بنفس الاسلوب المتبع مع المتغيرات الاعتيادية . ويمكن دراسـة أهمية هذه المتغيـرات المختزلـة مـن رسـم علاقـة عامـل الانضـغاطية (z) (**Copressibility Factor**) حيث $Z = PV/RT$ لغاز كدالة للضغط المختزل P_R . ويمكن رسم مثل هذه العلاقة في عدد من درجات الحرارة المختزلة T_R وعند اجراء مثل هذه الرسوم بالنسبة لعدد من الغازات كمـا فـي الشـكل (10) فـان النتيجـة المستحصلة يتبين أن جميع الغازات تسلك نفس السلوك بدلالة تلك المتغيرات . وتعني مثل هذه النتيجة أيضاً أن جميع الغازات تحيد عن السلوك المثالي بطريقة تعتمد فقـط علي الضغط المختزل P_R ودرجة الحرارة المختزلة T_R ، ويطلق علي هذا بقـانون الحالات المناظرة (**Law of the Corresponding States**) . وتعنـي هـذه التسمية أن الغازات التي لها نفس المتغيرات المختزلة تحيد عن السلوك المثالي بـنفس المقدار ، ويقال للغازات عندئذ بانها في حالات مناظرة(**Corresponding States**)

وتنسجم معادلة فاندرفال مع قانـون الحالات المناظرة . وقد ذكـر أن ثوابـت

فاندرفال a , b وكذلك ثابت الغاز R قابلة التعبير بدلالة الثوابت الحرجة T_C , V_C , P_C كما في المعادلات (96) الي (98) ويمكن ادخال قيم الثوابت a , b , R من هذه المعادلات في معادلة فاندرفال (95) بالنسبة لمول واحـد ($n=1$) ومـن ثـم الاستعاضة عن الثوابت الحرجة بدلالة المتغيرات المختزلة من العلاقة (99) فينـتج بعد الاختصارات المناسبة أن :-

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2} \right) \left(V_R - {}^{1}\!/_{3} \right) = {}^{3}\!/_{8} \; T_R \qquad (100)$$

وتدل هذه المعادلةعلي انطباق قانون الحالات المناظرة علي سلوك الغازات الموصوفة بواسطة معادلة فاندرفال كما وانها تبين ان الغازات تسـلك سـلوكاً متشـابهاً بدلالـة المتغيرات المختزلة .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) لدينا حجم مقدارة **23.01** دسم^3 من غاز مثالي عند **25**° م وضغط **.0931** جو. أوجد :

1 – عدد المولات

2- الحجم الذي يشغله الغاز عند درجة حرارة وضغط قياسيين

الحـــل

أولاً :

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \frac{(0.931\ \text{atm})\ (23.01\ \text{dm}^3)}{(0.082\ \text{dm}^3\ \text{atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})\ (298\text{K})} = 0.876\ \text{mol}$$

ثانياً :

الحالة الإبتدائية	الحالة النهائية
$P_1 = 0.931$ atm	$P_2 = 1$ atm
$V_1 = 23.01$ dm^3	$V_2 = ?$
$T_1 = 298$ K	$T_2 = 273$ K

$$\because \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\therefore V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{(0.931\ \text{atm})\ (23.01\ \text{dm}^3)\ (273\ \text{K})}{(1\ \text{atm})\ (298\ \text{K})} = 19.6\text{dm}^3$$

مثال(2) سخنت عينة **من** عنصر السيزيوم الي درجة حرارة **773 K** في فرن يوجد في أحد جوانبه ثقب صغير ينبعث منه سيل من الذرات . أوجد $\bar{C}$ للذرات

الحـــل

$$\bar{C} = \left(\frac{8KT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left[\frac{8(1.38\text{x}10^{-23}\ \text{JK}^{-1})\ (773\ \text{K})}{3.14(1329\text{x}1.66\text{x}10^{-27}\ \text{Kg}}\right]^{1/2} = 351.0\ \text{ms}^{-1}$$

حيث أن $J = \text{Kg m}^2\ \text{s}^{-2}$

مثال(3) إحسب المقادير الآتية بالنسبة لغاز الاكسجين عند ضغط جوي واحد وعند درجة $25°$ م .

أ – عدد الاصطدامات التي تحدث في الثانية الواحدة للجزيئة الواحدة (Z_1)

ب –عدد الاصطدامات التي تحدث في المتر المكعب الواحد في الثانية الواحدة(Z_{11})

ج – عدد مولات الغاز المتصادمة في المتر اللتر لواحد في الثانية الواحدة .

علي فرض أن قطر جزيئة الاوكسجين هو **3.61** أنجشتروم أو 3.61×10^{-10} متراً

الحـــل

عدد جزيئات الاوكسجين ($\bar{n}$) الموجودة في المتر المكعب يساوي :

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{PN}{RT}$$

$$\bar{n} = \frac{(1\ \text{atm})(6.023 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})(10^{3}\ \text{liter m}^{-3})}{(0.082\ \text{liter atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}$$

$$\bar{n} = 2.46 \times 10^{25}\ \text{molecules m}^{-3}$$

معدل الانطلاقة $\bar{U}$ يساوي :

$$\bar{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left[\frac{(8 \times 8.314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}{\pi\ (32 \times 10^{-3}\ \text{Kg mol}^{-1})}\right]^{1/2}$$

$$= 444\ \text{m s}^{-1}$$

$$Z_1 = \sqrt{2}\ \pi\ 6^2\ \bar{U}\ \bar{n}$$
$$= (1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{-10}\ \text{m})^2\ (444\text{ms}^{-1})(2.46 \times 10^{25}\ \text{mol m}^{-3})$$
$$= 6.32 \times 10^{9}\ \text{s}^{-1}$$

$$Z_{11} = (\tfrac{1}{2}\sqrt{2})\ (\pi\ 6^2)\ \bar{U}\ \bar{n}$$
$$= (0.707)(3.14)(3.61 \times 10^{-10}\ \text{m})^2\ (444\ \text{ms}^{-1})(2.46 \times 10^{25}\ \text{mol m}^{-3})^2$$
$$= 7.77 \times 10^{34}\ \text{Collisions m}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

عدد المولات المتصادمة في اللتر الواحد هو :

$$\frac{(Z_{11})\,(10^{-3}\ \text{m liter}^{-1})}{N}$$

$$= \frac{(7.77 \times 10^{34}\ \text{Collisions m}^{-3}\,\text{s}^{-1})\,(10^{-3}\ \text{m liter}^{-1})}{(6.023 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})}$$

$$= 1.29 \times 10^{8}\ \text{mol liter s}^{-1}$$

مثال(4)

إحسب معدل المسار الحر لغاز الاوكسجين عند درجة 25^0 مئوية عند ضغط واحد جو و 10^{-3} تور

الحـــل

عدد الجزيئات في المتر المكعب عند الضغط الجوي

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{PN}{RT}$$

$$= \frac{(1\text{atm})(6.023 \times 10^{23}\text{mol}^{-1})\,(10^{3}\ \text{liter m}^{-3})}{(0.082\ \text{liter atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\text{K})}$$

$$= 2.46 \times 10^{25}\ \text{molecules m}^{-3}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,б^{2}\,\bar{n}}$$

$$= \frac{1}{(1.414)(3.14)(3.61\text{x}10^{-10}\ \text{m})^{2}\,(2.46\text{x}10^{25}\ \text{m}^{-3})}$$

$$= 7.02 \times 10^{-8}\ \text{m}$$

عدد جزيئات الاوكسجين عند ضغط 10^{-3}-تور كما يلي :

$$\bar{n} = (2.46\text{x}10^{25}\ \text{m}^{3})\,(10^{-3}/760)$$

$$= 3.24 \times 10^{19}\ \text{molecules m}^{-3}$$

$$L = \frac{1}{(1.414)(3.14)(3.61x10^{-10}\ m)^2\ (3.24\ \ x\ 10^{19}\ m^{-3})}$$

$$= \ 0.053\ \ m \qquad =5.3\ \ Cm\ .$$

<u>مثال(5)</u>

احسب بالنسبة لغاز الهيدروجين في درجة الصفر المئوي ما يلي :

أ- الانطلاقة الاكثر احتمالاً α ب- معدل الانطلاقة $\bar{U}$

ج – الجزر التربيعي لمعدل مربع السرعة $\sqrt{\bar{U}^2}$

<u>الحــــل</u>

$$\alpha = (\ 2RT/\ M)^{½}$$

$$= \left[\frac{(\ 2\ )(8.314\ \ JK^{-1}\ )(273K)}{(2.016x10^{-3}\ \ Kg\ \ \ mol^{\ -1}\ )}\right] = 1.5\ x\ 10^3\ m\ s^{-1}$$

$$\bar{U} = \left(\frac{8\ RT}{\pi M}\right)^{½}$$

$$= \left[\frac{(\ 8\ )\ (8.314\ \ JK^{-1}\ mol^{\ -1}\ \ )(273K)}{(3.1416)\ (2.016x10\,Kg\ \ \ mol^{\ -1}\ )}\right]^{½}$$

$$= \ 1.69\ x\ 10^3\ m\ s^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{U}} = \left(\frac{3\ RT}{M}\right)^{½}$$

$$= \left[\frac{(\ 3\ )\ (3.314\ \ JK^{-1}\ mol^{\ -1}\ \ )(273K)}{(2.016x10^{-3}\ \ Kg\ \ \ mol^{\ -1}\ )}\right]^{½} = 1.84x10^3\ m\ s^{-1}$$

مثال(6)

احسب عدد التصادمات لكل ثانية بين جزيئات غاز النيتروجين عند ضغط قدره واحد جو ودرجة حرارة **298 K** علماً بان مساحة السطح الذي يحتويه تبلغ **500** سم^2

الحـــل

عدد الجزيئات لكل متر مكعب **N** وعلي محور واحد فقط تساوي **PV = nRT**

$$n = \frac{N}{\text{عدد أفوجادرو}}$$

$$\therefore N = \frac{1.13 \times 10^{5} \times 10^{-6} \times 6.0225 \times 10^{23}}{8.314 \times 298}$$

$= 2.4614 \times 10^{25}\ m^3$ لكل جزيئة

اذن عدد التصادمات لكل متر مربع لكل ثانية يساوي

$$Z\ \ \tfrac{1}{2} N \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$= \tfrac{1}{2} \times 2.4614 \times 10^{25} \times \frac{2x8.314x298}{3.14x28/1000} = 2.9217x10^{27}$$

مثال(7) أعط قيمة النسبة لكل من C_1 / C_2 (السرعة الجزيئية) و Z_1 / Z_2 (ترددات التصادم) وذلك عند التغير في الشروط لغاز مثالي

أ- تتضاعف درجة الحرارة بثبوت الضغط

ب- يتضاعف الضغط بثبوت درجة الحرارة

الحـــل

لما كانت سرعة الغاز تتناسب طردياً مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة $(T)^{1/2}$ لذا فان :

أ -

$$C_1 / C_2 = \frac{1}{(2)^{1/2}} = 0.71$$

ب-

$$C_1 / C_2 = \frac{1}{1} = 1$$

وحيث أن Z يتناسب طردياً مع $P / (T)^{1/2}$ لذا فأن

أ -

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{(2)^{1/2}}{1} = 1.41$$

ب -

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{1}{2}$$

" الاسئلة "

1- أشرح نموزج النظرية الحركية للغازات ؟

2- أستنتج رياضيا قيمة الضغط الكلي للغاز في إناء مكعب الشكل طول ضلعة ℓ ويحتوي علي $\overline{n}$ من جزيئات غاز كتلته m وسرعة جزيئات الغاز U ؟

3- وضح أن معدل الطاقة الحركيـة الانتقاليـة ($\overline{E}$) لعـدد أفوجـادرو مـن الجزيئيات الغازية يساوي $RT\ (^3/_2)$ ؟

4- تكلم عن معدل المسار الحر ، وقطرالتصادم وعدد التصادم ، موضحاً أنـواع التصادمات ؟

5- إشرح بالتفصيل مع أستخدام الرسم النظرية الحركية للزوجة الغازات ؟

6- تكلم عن التوصيل الحراري خلال الغازات ؟

7- بين ماذا يحدث عندما ينتشر غازان أحدهما في الاخر ؟ بالاسـتعانة بالرسـم والمعادلات ؟

8- وضح أنواع الحركات التي تتميز بها جزيئات غاز ما في درجة حرارة معينة

9- تكلم عن مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية ؟

10 – مستعيناً بالمعادلات إشرح توزيع السرع الجزيئية موضحاً معادلة ماكسويل – بولتزمان

11- أكتب مذكرات عن ما يأتي :

أ – القيم العددية لخواص التصادم .

ب – الاندفاق والحزم الجزيئية .

ج – قياس الضغط التجاري للمواد الصلبة بطريقة الاندفاق .

د – إصطدام الجزيئات بالسطح

هـ- معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة.



الباب الثاني
الديناميكا الحرارية



الباب الثاني

" الديناميكا الحرارية "

Thermodynamic

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية ، الطاقـــة الكهربيـــة ، الطاقـــة الميكانيكية ، الطاقة الكيميائية ، الطاقة المغناطيسية ، الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول إلي بعضـــها وتهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذة الأنواع المختلفة من الطاقة كما تهتم بإنتقال الحرارة وكذا الشغل المصاحب لبعض العمليات الكيميائية والفيزيائية .

تعريفات أساسية :

النظام : هو الجزء المراد دراستة من ناحية الديناميكا الحرارية وهو أي تجمـــع من المواد مفصول عن بقية المواد بواسطة حد فاصل والمواد التي توجد خـــارج هذا الحد الفاصل هي الوسط المحيط . ويمكن تقسيم الانظمة إلي ما يلي :

1- النظام المفتوح : وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة والمواد مع الوسط المحيط .

2- النظام المعزول : وهو الذي لا يسمح بتبادل الطاقة والمواد مع الوسط المحيط .

3- النظام المغلق : وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط .

حالة النظام : يمكن تحديد حالة اي نظام بأربع متغيرات وهي الضـــغط ، الحجـــم ، درجة الحرارة والتركيب .

خواص النظام :

1- الخواص الشاملة : وهي التي تعتمد علي كمية المادة الموجودة ومثل ذلك :
الحجم – مساحة السطح – الطاقة الذاتية – الكتلة .

2- الخواص المقيدة : وهي لا تعتمد علي كمية المادة الموجـــودة ومثـــل ذلك :
درجـــة الحرارة – الضغط – الكثافة – اللزوجة – الشد السطحي .

القانون الأول للديناميكا الحرارية :

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية علي أن ((الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلي أخري)) والصيغة الرياضية هي :

$$\Delta E = q - w$$

حيث q = كمية الحرارة لبتي اكتسبها النظام .

w = الشغل المبذول بالنظام .

ΔE = التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

ويمكن أن تكون علي الصورة التالية

$$dE = dq - dw$$

أو $$dq = dE + dw$$

وتعتمد الطاقة الداخلية علي حالة النظام فقط وبالتالي فإن التغير في الطاقة الداخلية ΔE الذي يحدث عند تحول المادة من حالة الي حالة أخري لا يعتمد علي المسار الذي يتم به التحول أي أن ΔE لتحول معين تكون ثابتة وتعتمد علي الحالة الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد علي المسار .

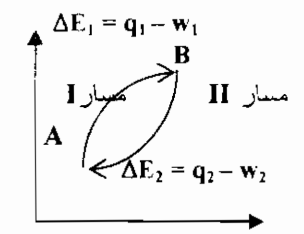
الشغل – الحرارة والتغير في الطاقة :

نحن نعلم من القانون الأول أن الفرق بين الحرارة الممتصة والشغل الكلي المبذول بالنظام يساوي الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام أي أن الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام تساوي الفرق بين الحرارة الممتصة والشغل الكلي المبذول بالنظام :

أي أن $$\Delta E = q - w$$

فإذا فرضنا أن هناك نظام تغير من الحالة **A** إلي الحالة **B** بحيث أن مستوي الطاقة في **B** أعلي من **A** كما بالرسم فإذا كانت q_1 هي كمية الحرارة المعطاه للنظام وكانت w_1 هي الشغل المبذول بالنظام فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون :

$$\Delta E_1 = E_B - E_A$$
$$= q_1 - w_1$$



واذا عاد النظام إلي الحالة A مرة أخري عبر المسار II

نجد أن : $\Delta E_2 = E_A - E_B \quad = q_2 - w_1$

$$\Delta E_{A \rightarrow A} = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

ومن هنا نستنتج أن الطاقة الداخلية دالة حالة تعتمد فقط علي الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا تعتمد علي المسار .

مثال :

احسب ΔE للتفاعل :

$$Zn_{(S)} + H_2SO_{4(L)} \longrightarrow ZnSO_{4(S)} + H_{2(g)}$$

اذا كانت الحرارة المنطلقة هي 34200 سعر / جم من الخارصين عند درجة حرارة 17 مْ .

الحل :

$$q_p = \Delta E + \Delta nRT$$
$$\Delta E = q_p - \Delta nRT$$
$$= -34200 - (1 \text{ X } 2 \text{ X } 290) = -34780 \text{ سعر}$$

مثال :

احسب q_p للتفاعل :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

اذا كانت الحرارة المتصاعدة لهذا التفاعل تحت حجم ثابت هي 575.7 سعر عند درجة حرارة صفر .

الحل :

$$q_v = \Delta E$$

$q_p = \Delta E + \Delta nRT$

$q_p = q_v + \Delta nRT$

$\Delta E = 1 - (1 + ½) = - ½$

$q_p = -57507 + (- ½ \times 2 \times 273) = - 57780$ سعر

شغل الضغط – حجم :

إذا فرضنا أن لدينا وعاء أسطواني الشكل مساحة مقطعه **A** وثبت عليه غشاء عــديم الاحتكاك فإذا كان الضغط الواقع علي الغشاء هو **P** وبما أن الضغــط هو قــوة علي وحدة مساحات وبذا يكون :

$$f = P.A$$

فإذا حدث وتمدد الغاز الموجود بالوعاء خلال مسافة قدرها **dL** فإن الشغل المبــذول بالغاز علي الوسط المحيط يكون :

$$dw = f . dL$$

$$= PAdL$$

وحيث أن $dv = AdL$

$$dw = Pdv$$

وبالتكامل نجد أن

$$W = \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

وبما أن $\Delta E = q - w$

$$\Delta E = q - \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

المحتوي الحراري (الإنثالبي) :

من المعلوم أن معظم العمليات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت والمحتوي الحراري

يمكن الحصول علية رياضياً من المعادلة :

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$$= \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$$

وبما أن الضغط ثابت $P = 0$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

أو $\Delta H = q_p$

أي أن التغير في الانثالبي للنظام يساوي الحرارة المعطاة للنظام تحت ضغط ثابت .

السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت :

السعة الحرارية لأي نظام تعرف بأنها كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجـة حـرارة النظام درجة واحدة مئوية .

ومن القانون الأول فإن $q = \Delta E + P\Delta V$

وعند حجم ثابت حيث $\Delta V = 0$

فإن $q_v = \Delta E$

السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي :

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

أي أن قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند حجم ثابت .

إما إذا اعتبرنا الضغط ثابت فإن

$$Cp = \left(\frac{dq_p}{dT}\right) = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$$

وبالنظر الي العلاقة $H = E + PV$

وعند إجراء التفاصيل لهذة المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت فإن :

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

وبالتالي فإن

$$Cp = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$$

أي أن قيمة السلعة الحرارية تحت ضغط ثابت هي معدل التغير في الانثالبي مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت .

مما سبق نستنتج أن :

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V \qquad C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$$

الفرق بين السعتين الحراريتين :

$$Cp - Cv = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P - \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

وبالنسبة للمعادلة $H = E + PV$

عند إجراء تفاضل لها مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت فإن :

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{dH}{dT}\right)_P$ في معادلة الفرق بين السعتين نجد أن

$$Cp - Cv = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P - \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

<u>العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت :</u>

$$Cp - Cv = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P - \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

قيمة **E** هي دالة لكل من الحرارة والحجم أي أن :

$$dE = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dE}{dV}\right)_T dV$$

وبقسمة طرفي المعادلة السابقة علي **dT** عند ضغط ثابت نجد أن :

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P + \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{dE}{dT}\right)_P$ في معادلة الفرق بين السعتين

$$Cp - Cv = \left(\frac{dE}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P + \left(\frac{dE}{dT}\right)_V - \left(\frac{dE}{dT}\right)_V + \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

$$= \left(\frac{dE}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

بإخراج عامل مشترك

$$Cp - Cv = \left(\left(\frac{dE}{dV}\right)_T + P\right)\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

والمقدار $P\left(\frac{dV}{dT}\right)$ في المعادلة السابقة الشغل المبذول لكل درجـــة حرارة عند

ثبوت الضغط كما يمثل المقدار $\left(\frac{dE}{dV}\right)_T$ الضغط الداخلي

وفي الغــازات المثــاليــة نجــد أن $\left(\frac{dE}{dV}\right)_P$ تساوي الصفر

وبالتالي تصبح المعادلة كما يلي :

$$Cp - Cv = P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

ومن المعلوم أن $PV = RT$

$$P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = R$$

$$\boxed{Cp - Cv = R}$$

وهذا هو الفرق بين السعة الحرارية تحت ضغط ثابت والسعة الحرارية تحت حجــم ثابت وإذا اعتبرنا أن $H = f(T, P)$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن الحصول علي المعادلة التالية

$$Cp - Cv = \left(V - \left(\frac{dV}{dT}\right)_T\right)\left(\frac{dV}{dT}\right)_V$$

الطاقة الداخلية للغازات المثالية :

لفهم ذلك نتعرف علي تجربة (جول) حيث كون جهاز مــن انتفاخــان نحاســيان أحدهما مملوء بالهواء تحت ضغط والآخر مفرغ في إناء به ماء ومقلب لتقليب المــاء وترمومتر لقياس درجة الحرارة عند الوصول الي حالة من الاتزان الحراري نفــتح

الصنبور الموجود بين الانتفاخين ونسجل درجة الحرارة ولقد لاحظ جول أنه لم يحدث أي تغير في درجة الحرارة حيث أن الغاز تمدد ضد الفراغ أي أنه لم يبذل أي شـــغل وبالتالي تكون قيمة **w** تساوي الصفر وأيضاً لم يحدث تغير فـــي درجـــة الحـــرارة وبالتالي تكون قيمة **q** تساوي الصفر وبتطبيق القانون الأول $\Delta E = q - w$ نجـد أن قيمة $\Delta E = 0$ أي أنه لا يوجد أي تغير في الطاقة الداخلية للغاز المثالي نتيجة للتمدد الحر .

وبما أن الطاقة الداخلية هي دالة في الحجم ودرجة الحرارة فإن :

$$E = f(V, T)$$

$$dE = \left(\frac{dE}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{dE}{dT}\right)_V dT = 0$$

أي أن

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{dE}{dT}\right)_V dT = 0$$

ومنها نجد

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_T dV = -\left(\frac{dE}{dT}\right)_V dT$$

$$\therefore \left(\frac{dE}{dV}\right)_T = -\left(\frac{dE}{dT}\right)_V \left(\frac{dT}{dV}\right)_E$$

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = 0$$

أي أن الطاقة الداخلية لا تعتمد علي الحجم عند ثبوت درجة الحرارة وهذا يدل علـــي أن طاقة الغاز دالة لدرجة الحرارة فقط .

العمليات الأيزوثيرمالية :

في مثل هذه العمليات تكون درجة الحرارة ثابتة خلال العملية كلها وذلك يؤدي إلي

ثبات الطاقة الداخلية أي أن قيمة $\Delta E = 0$

ومن القانون الأول فإن :

$$\Delta E = q - w$$

$$\because \ \Delta E = 0$$

$$\therefore \ q = w = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

للحصول علي أقصي شغل في العمليات الايزوميثرمالية نجد أن السعة للغاز المثـــالي أي أن

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{max} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \ dV$$

$$W_{max} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad nRT \ Ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{max} = 2.303 \ nRT \quad Log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

ومن هذه المعادلة يمكن الحصول علي أقصي شغل في العمليات الايزوميثرمالية لعذد من المولات من حجم V_1 إلي حجم V_2 عند ثبوت درجة الحرارة .

وبما أن درجة الحرارة مقدار ثابت (من قانون بويل)

$$\frac{V_2}{V_1} \qquad \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{max} = 2.303 \ nRT \quad Log \quad \frac{P_2}{P_1}$$

العمليات الأديباتيكية :

وفي هذه العمليات لا يوجد أي تبادل حراري بين النظام والوسط المحيط أي أن قيمة q تساوي الصفر .

وعند وجود واحد مول من غاز مثالي فإن $q = 0$ ومن القـانون الأول للـديناميكا الحرارية

$$dE = -w$$

$$= PdV$$

وحيث أن

$$dE = C_v dT$$

$$C_v dT = -PdV$$

وللغاز المثالي نجد أن :

$$P = \frac{RT}{V} \quad (PV = RT)$$

وبالتعويض عن قيمة P نحصل علي :

$$C_v dT = -RT \frac{dV}{V}$$

وعند تغير الحجم من V_1 الي V_2 نتيجة لتغير درجة الحرارة من T_1 الي T_2 فإننـا نحصل علي :

$$C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

أو

$$\frac{C_v}{R} \, Ln \frac{T_2}{T_1} = -Ln \frac{V_2}{V_1}$$

أي أن :

$$Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = Ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/Cv}$$

وبما أن العلاقة بين السعتين الحراريتين للغاز المثالي هي :

$$C_p - C_v = R$$

$$Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = Ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{Cv}{Cp-Cv}}$$

$$Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = Ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma -1}$$

وحيث $\gamma = C_p / C_v$

بأخذ مقلوب اللوغاريتم للطرفين فإن

$$\text{——} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma -1}$$

$$T_2 V_2^{\gamma -1} = T_1 V_1^{\gamma -1}$$

وبانسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن

$$T = \frac{PV}{R} \qquad (PV = RT) .$$

$$\frac{P_2 V_2}{R} \, (V_2)^{\gamma -1} = \frac{P_1 V_1}{R} \, (V_1)^{\gamma -1}$$

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}$$

وبالتعويض عن قيمة V وهي تساوي RT/P

$$P_2 \left(\frac{PT_2}{P_2} \right)^{\gamma} = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^{\gamma}$$

$$T_2 P_2^{\gamma} = T_1 P_1^{\gamma}$$

<u>شغل التمدد في العملية الإديباتيكية الانعكاسية :</u>

$$w = PdV = - C_v dT$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

وبتكامل المعادلة السابقة نحصل علي :

$$w = - C_v (T_2 - T_1) \ldots\ldots\ldots (C_v \text{ بفرض ثبوت })$$

$$w = C_v (T_1 - T_2)$$

$$w = C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$

$$\therefore w = C_v T_1 \left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right)$$

كما يمكن الحصول علي أقصي شغل مبذول في التمدد الانعكاسي الأديباتيكي للغـــاز المثالي من المعادلة التالية :

$$(PV)^{\gamma} = \text{ثابت}$$

وبإجراء التفاضل للمعادلة السابقة

$$\gamma PV^{\gamma - 1} dV + V^{\gamma} dP = 0$$

$$\therefore \gamma PdV + VdP = 0$$

$$VdP = -\gamma PdV$$

وبإجراء تفاضل للمعادلة $PV = RT$ نحصل علي

$$PdV + VdP = RdT$$

$$VdP = RdT - VdP$$

وبالتعويض عن قيمة VdP نحصل علي :

$$-\gamma PdV = RdT - VdP$$

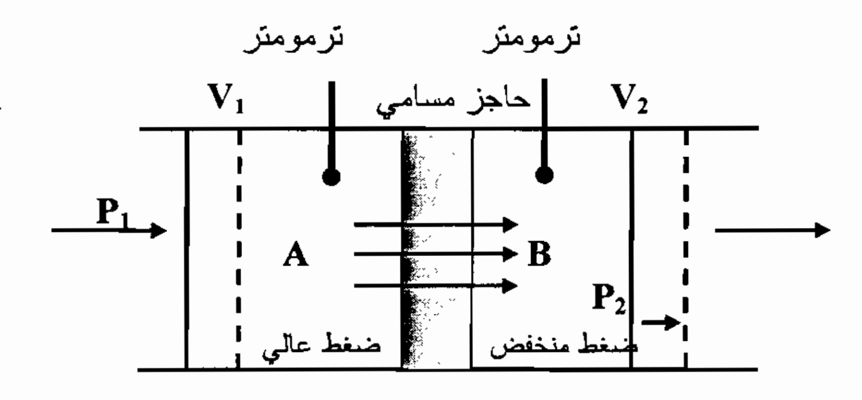
$$PdV (1-\gamma) = RdT$$

$$PdV = \frac{RdT}{1-\gamma}$$

$$w_{max} = \int_{V_2}^{V_2} PdV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{RdT}{1-\gamma}$$

$$w_{max} = \frac{R(T_1 - T_2)}{1-\gamma}$$

تأثير جول وطومسون :



هذه العملية اديباتيكية والنظام معزول حرارياً بمعني أن $q = 0$ والهدف هو تعيين التغير في درجة الحرارة حيث يسمح للغاز الموجود في منطقة الضغط العالي A بالمرور خلال الحاجز المسامي إلي المنطقة B ذات الضغط المنخفض وعند ذلك

تقاس درجة درجة الحرارة مباشرة وإذا فرضنا أن الغاز قبل التمدد له T_1 , V_1 , P_1
فإذا كان الشغل المبذول علي الغاز قبل التمدد = $P_1 V_1$ فإن الشغل المبذول بالغاز = $P_2 V_2$

وبذا يكون الشغل الكلي :

$$w = P_2V_2 - P_1V_1$$

وبما أن العملية أديباتيكية فإن $q = 0$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E = q - w$$

$$\therefore E_2 - E_1 = -w = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\therefore E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$

$$H_2 = H_1 \qquad \Delta H = 0$$

أي أن المحتوي الحراري للنظام يبقي ثابتاً أثناء تمدده خلال الحاجز المساحي :

القانون الثاني للديناميكا الحرارية :

من القانون الأول للديناميكا الحرارية علمنا أنه إذا كان هناك جسمان أحدهما ساخن والآخر أقل منه في درجة الحرارة فإذا فقد أحد الأجسام كمية من الحرارة فلابد من أن يكتسب الجسم نفس هذه الكمية ولم يحدد القانون الأول أي الجسمان يفقد الحرارة وأيهما يكتسبها .

أما القانون الثاني فإنه يلخص العلاقات بين اكتساب وفقدان الحرارة وبين الشغل الذي يبذل خلال التحويلات المختلفة كما يمكننا من تحديد أي العمليات يمكن حدوثه .

* وهناك بعض العمليات التي تحدث في الطبيعة تلقائياً ومنها :

1- إنسياب الماء من أعلي الجبل إلي أسفل الوادي .

2- مرور التيار الكهربي من الجهد العالي إلي الجهد المنخفض .

3- إنتقال الحرارة من الجسم الساخن إلي الجسم البارد .

4- تمدد الغازات من الضغط العالي إلي الضغط المنخفض .

5- تكون رواسب من كلوريد الفضة عند إضافة محلول كلوريد الصـــوديوم إلي محلول نترات الفضة .

وهذه العمليات السابقة تسمي بالعمليات التلقائية . أي لها قوة دفع تلقائية .

* ويمكن إجراء عكس هذه العمليات ولكن يلزم عمل شغل أو جهد خارجي وفي هذه الحالة تسمي عمليات غير تلقائية وكل العمليات التي تحدث في الطبيعة تميل إلـــي أن تكون تلقائية وفي اتجاه واحد يوصل إلي الاتزان .

أما العمليات الانعكاسية فهي التي يستمد النظام فيهاأثناء تغيره في حالة من الاتـــزان ويكون فيها التغير بطيئاً جداً ولقد وجد أن

العمليات الغير عكسية w < العمليات العكسية w

العمليات الغير عكسية q < العمليات العكسية q

أي أن النظام في التغيرات الانعكاسية يمتص أقصي كمية حرارة ممكنة من الوســـط المحيط ويبذل كذلك أقصي شغل ممكن علي الوسط المحيط

ويمكن التعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية كما يلي :

" من المستحيل استخدام عملية دورانية لنقل حرارة من جسم بارد الي جسم أسخن منه بدون تغيير كمية من الشغل الي حرارة في نفس الوقت " .

وهناك تعبير آخر هو :

" من المستحيل تصميم آلة تستطيع نقل حرارة بعملية دائرية من مستودع عند درجـــة حرارة منخفضة إلي آخر عند درجة حرارة مرتفعة بدون أن يبذل شغل علي الآلة " .

ويمكن تمثيل القانون الثاني لديناميكا الحرارية بدورة كارنوت :

دورة كارنوت :

تتكون دورة كارنوت من مجموعة من العمليات تبدأ بكمية معينة من غاز مثالي عدد مولاته n وعند T_1 وحجم V_1 ، وتنتهي هذه العمليات بإعادة نفس الكمية من الغـــاز الي نفس الظروف الأولية .

وتتضمن دورة كارنوت عمليات متتابعة من العمليات ثابتة الحرارة (إيزوثيرماليــة) وعمليات أديباتيكية كما بالشكل التالي :

A (T_1,V_1)
T
I
IV
II
B (T_1, V_2)
III
(T_2,V_4)
C(T_2,V_3)
V

حيث **AB** تمثل عملية تمدد انعكاسي تحت ثبوت درجة الحرارة عند T_1

(الخطوة **I**) أي أن : $E = 0$

$$q_1 = w_1 = nRT_1 \, Ln\,(V_2 / V_1)$$

و**BC** تمثل عملية تمدد انعكاسي إديباتيكي إلي درجة حرارة أقل من T_2

(الخطوة **II**) أي أن : $q_2 = 0$

$$E_2 = -w_2 = C_2\,(T_2 - T_1)$$

و**CD** تمثل عملية انكماش عكسي تحت ثبوت درجة الحرارة عند T_2

(الخطوة **III**) أي أن : $E_3 = 0$

$$q_3 = w_3 = nRT_2 Ln\,(V_4/V_3)$$

و**DA** تمثل عملية انكماش انعكاسي إديباتيكي إلي درجة الحرارة الأولية T_1

(الخطوة **IV**) أي أن : $q_4 = 0$

$$E_4 = -w_4 = C_2\,(T_1 - T_2)$$

ومن الواضح أن :

$$w_2 + w_4 = C_v\,(T_2 - T_1) + C_v\,(T_1 - T_2) = 0$$

وفي التمدد الأديباتيكي نجد أن :

$$T_1 / T_2 = (V_f / V_i)\,R / C_v$$

$$= (V_3 / V_2)\,R / C_v$$

$$= (V_4 / V_1)\,R / C_v$$

$$(T_1 / T_2)^{C_v / R} = V_3 / V_2 = V_4 / V_1$$

$$(V_4 / V_3) = (V_1 / V_2)$$

وفي الخطوة الثالثة نجد أن :

$$w_4 = nRT_2 Ln (V_4 / V_3)$$

وبالتعويض نحصل علي :

$$w_3 = nRT_2 Ln (V_1 / V_2)$$

$$= - nRT_2 Ln (V_2 / V_1)$$

ويكون الشغل للدورة كلها

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

وبما أن $w_2 + w_4 = 0$

$$\therefore w = w_1 + w_3$$

$$= nRT_1 Ln (V_2 / V_1) - nRT_2 Ln (V_2 / V_1)$$

$$= nR(T_1 - T_2) Ln (V_2 / V_1)$$

كما يمكن ايجاد التغير الكلي في الطاقة في العملية الدائرية كاملة كما يلي :

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4$$

$$\Delta E = (q_2 - w_1) - w_2 - (q_1 + w_3) - w_4$$

$$= q_2 - q_1 (w_1 + w_2 + w_3 + w_4)$$

$$\Delta E = q_2 - q_1 - w_m$$

حيث w_m هو الشغل الكلي التام في العملية الدائرية وبما أن مجموع الطاقات الداخلية في عملية دائرية يساوي صفر .

وبذلك يكون الشغل الكلي يساوي :

$$w_m = q_2 - q_1$$

ويتضح من ذلك أن جزء من الحرارة الممتصة من خزان حراري ساخن يمكــن أن يتحول إلي شغل .

وبقسمة طرفي المعادلة الخاصة بالشغل الكلي علي q_2 نجد أن

$$\frac{w_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \quad \epsilon$$

و ϵ تمثل الكفائة الثرموديناميكية لدورة كارنوت . ويتضح من هذه المعادله أن كفائة الآلة تقل دائماً عن الواحد الصحيح حيث تكون q_1 أقل من q_2 وهذا يثبت أنه لا توجد آلة يمكن تصميمها بحيث تتمكن من تحويل كل الطاقة الحرارية المعطاة لها إلي شغل.

دورة كارنوت للغازات المثالية :

إذا كان لدينا مول واحد من غاز مثالـــي في دورة كارنـــوت بين درجتـــي حرارة T_2, T_1 فإننا نجد ما يلي :

* الخطوة الأولي وفيها $\Delta E_1 = q_2 - w_1$

$$\therefore \Delta E_1 = 0 , w_1 = q_2 = RT_2 \ Ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

* الخطوة الثانية وفيها $\Delta E_1 = - w_2$

$$\therefore \Delta E_1 = -w_2 = - \int_{T_2}^{T_1} CvdT$$

* الخطوة الثالثة وفيها $\Delta E_3 = - q_1 - w_3$

$$\Delta E_3 = 0 , w_3 = -q_1 = RT_1 \ Ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

* الخطوة الرابعة وفيها $\Delta E_4 = - w_4$

$$\Delta E_4 = -w_4 = - \int_{T_1}^{T_2} CvdT$$

ويكون مجموع الطاقات الداخلية للدورة كاملة = صفر

ويمكن إيجاد الشغل الكلي w المبذول كما يلي :

$$w = q_2 - q_1$$

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$= RT_2 \, Ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} CvdT + RT_1 \, Ln \frac{V_4}{V_3} + \int_{T_1}^{T_2} CvdT$$

$$= RT_2 \, Ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \, Ln \frac{V_4}{V_3}$$

وفي هذه العملية نجد أن

q_1 هي كمية الحرارة العائدة الي الخزان البارد

q_2 هي كمية الحرارة الممتصة من الخزان الساخن

أي أن كمية الحرارة الممتصة بالنظام هي $q_2 - q_1$

$$w = q_2 - q_1$$

$$= RT_2 \, Ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \, Ln \frac{V_4}{V_3}$$

ويمكن بإستخدام المعادلات السابقة وهي

$$T_2 V_2^{\gamma -1} = T_1 V_3^{\gamma -1}$$

$$T_2 V_1^{\gamma -1} = T_1 V_4^{\gamma -1}$$

وبقسمة المعادلة الأولي علي الثانية

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma -1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma -1}$$

أو

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

وبالتعويض في معادلة الشغل :

$$w = q_2 - q_1 = RT_2 \, Ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_1 \, Ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= R(T_2 - T_1)\,Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\epsilon = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1)\,Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{RT_2\,Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$\epsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ونستنتج من المعادلة السابقة أن كفاءة دورة كارنوت أقل من الواحد الصحيح ، حيث أنه لكي تصل الكفاءة الي الواحد الصحيح فإن T_1 لابد أن تساوي الصفر . ولذلك فلا توجد آله لها كفاءة بنسبة **100%** أي أنه لايمكن تحويل الحرارة كلها إلي شغل بنسبة **100%** في عملية دائرية .

الانتروبي :

ذكرنا أن القانون الأول للديناميكا الحرارية افترض الطاقة الداخلية **E** للنظام وعرفت بأنها دالة الحالة للنظام . والقانون الثاني يتطلب تعريــف دالـــة جديــدة **(S)** تســمي الانتروبي . فإذا كتبت المعادلة :

$$\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}$$

علي الصورة الآتية

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0$$

فإنه يتضح أن هذه المعادلة هي التكامل الخطي للمقدار $\frac{dq}{T}$ وواضح أيضاً منها أنه أنه مهما تعددت خطوات إتمام دورة كاملة فإن

$$\sum \frac{q}{T} = 0$$

وأن المقدار السابق يعتمد فقط علي حالة النظام أي علي حالته الابتدائية والنهائية وهنا يمكن القول أن :

$$dS = \frac{dq}{T}$$ عكسية

ويحسب التغير في الانتروبي ΔS بإجراء تكامل المعادلة السابقة :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} \quad \text{عكسية}$$

ومع الأخذ في الاعتبار أن **dq** كمية انعكاسية

تغير الانتروبي أثناء العمليات الانعكاسية :

إن إنتقال الحرارة من جسم إلي آخر عند درجة حرارة أقل قليلاً جداً من درجة الأولي تعتبر عملية إنعكاسية ، ويمكن عكس هذه العملية بتعبير درجة حرارة أحد الأجسام السابقة تغييراً طفيفاً ومن أمثلة ذلك تحول المادة الصلبة إلي سائلة عند درجة انصهارها وكذلك تحول السائل إلي بخار عند درجة غليانه ، إذ يمكن جعل العمليات السابقة انعكاسية بتغيير متناهي في الصغر في درجة الحرارة وطالما كانت درجة الحرارة ثابتة في التغيرات السابقة فإنه يمكن حساب التغير ΔS بسهولة من المعادلة.

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

وكما يلي

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q}{T} \quad \text{عكسية}$$

<u>الطريقة العامة</u>

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dq = dE + PdV$$

$$dq = C_v dT + PdV$$

بقسمة المعادلة السابقة علي **T**

$$\frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \, Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \, Ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

وهناك الحالات الآتية :

1- التغير الانعكاسي عند ثبوت درجة الحرارة لكل مول هو :

$$\Delta S = R \, Ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

2- التغير الانعكاسي عند ثبوت الحجم

$$\Delta S = C_V \, Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

3- التغير الأدياباتيكي

$$dq = 0$$

$$\Delta S = 0$$

التغير في الانتروبي أثناء العمليات غير الانعكاسية :

طبقاً للقانون الثاني ، فإنه لا يمكن أن توجد وسيلة أو آلة أكثر كفاءة من تلك التي تتم بها الدورة بصورة انعكاسية إذا كانت الدورة تتم بين درجتي حرارة مختلفتين . كما يمكن أن نستبعد ان تكون كفاءة الآلة التي تعمل بطريقة انعكاسية لأن في هذا خطأ منطقي ومعني هذا أن كفاءة الآلة في العمليات الغير انعكاسية أقل من مثيلتها الانعكاسية ، وبما أن في العمليات الانعكاسية :

$$w = q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

في العمليات غير الانعكاسية

$$w < q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

ولكن من القانون الأول

$$w = q_1 + q_2$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0$$

حيث أن التساوي هنا يحدث للعمليات الانعكاسية فقط في دورة كارنوت وبما أن

$\Delta S = 0$ في دورة كاملة فعلي ذلك يمكن استنتاج أن $\Delta S \geq \int \frac{dq}{T}$

ومن المعادلة السابقة يتضح أنه عزل النظام حرارياً عن الوسط المحيط $dq=0$ ومن ثم فإن :

$$\Delta S > 0$$

ولنفترض الآن أن غازاً مثالياً يتمدد من حجم أصلي V_1 إلي حجم نهــائي V_2 عنــد درجة حرارة ثابتة نجد أن :

$$(\text{للوسط})\quad \Delta S = \frac{q}{T}$$

$$(\text{للنظام})\quad \Delta S = R\,Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$(\text{الكلية})\quad \Delta S = \Delta S\ (\text{للنظام}) + \Delta S\ (\text{للوسط})$$

$$= R\,Ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \frac{q}{T} > 0$$

ومعني هذا التغير الذي يطرأ علي النظام عموماً لابد أن يكون كمية موجبة

<u>تغير الحالة :</u>

1- الانصهار : يتم تغير عند درجة حرارة ثابتة ومن ثم

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_S}{T}$$

حيث ΔH_S تمثل الحرارة الكامنة للانصهار

2- التبخر : يتم التحول من سائل إلي بخار عند درجة الغليان

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_V}{T}$$

حيث ΔH_V هي الحرارة الكامنة للتصعيد .

3- تغير درجة الحرارة عند ضغط ثابت :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{dH}{T}$$

$$\Delta S = C_P \frac{dT}{T} = C_P \, Ln\left(\frac{T_2}{T}\right)$$

تغير الانتروبي عند خلط الغازات :

إذا تم خلط مجموعة غازات عند نفس الضغط ودرجة الحرارة فإن كلا منهما ينتشر في الآخر حتي يصبح الوسط متجانساً طالما لم يكن هناك تفاعل بينهما .

والتغير الكلي ΔH للمخلوط يساوي مجموع التغير من ΔS_1 للغاز الأول و ΔS_2 للغاز الآخر ويمكن حساب ΔS_1 للغاز الأول إذا تغير ضغطه من ضغط ابتدائي P إلي ضغط جزئي P_1 في الخليط .

$$\Delta S_1 = X_1 \, R \, Ln\left(\frac{P}{P_1}\right)$$

حيث X_1 هي الكسر الجزئي للغاز الأول

وبالنسبة للغاز الثاني نجد أن

$$\Delta S_2 = X_2 \, R \, Ln\left(\frac{P}{P_2}\right)$$

حيث X_2 هي الكسر الجزئي للغاز الثاني

P_2 الضغط الجزيئي للغاز الثاني

ويمكن حساب الضغط الجزيئي للغاز في المخلوط كما يلي :

$$P_1 = X_1 P$$

$$P_2 = X_2 P$$

وحيث أن $X_1 + X_2 = 1$

ومجموع التغير ΔS لجرام جزيئي واحد من الغازين يجمع ΔS_1 ، ΔS_2

$$\Delta \bar{S} = X_1 \, R \, Ln\left(\frac{P}{X_1 P}\right) + X_2 \, R \, Ln\left(\frac{P}{X_2 P}\right)$$

$$\Delta \bar{S} = - R \left(X_1 \, Ln \, X_1 + X_2 \, Ln \, X_2 \right)$$

وهذا المقدار موجب لأن $X_1 < 1 , X_2 < 1$

آلات التبريد :

اتضح مما سبق انه يمكن تحويل كمية من الحرارة الي شغل بالعمل في دورة كاملة إذا أخذنا في الاعتبار إن جزءاً من هذه الحرارة في مستودع درجة حرارته منخفضة . فإذا عكسنا الدورة أي دورة كارنوت فإننا نجد انه من الممكن ان تمتص كمية من الحرارة من مستودع بارد وتنتقل إلي مستودع ساخن بالرغم من أن هذا يتطلب بالضرورة بذل شغل خارجي .

وتنطبق جميع المعادلات المذكورة في دورة كارنوت علي دورة التبريد مع تغير الإشارة فإذا إفترضنا أن المستودع البارد عند T_1 الساخن عند T_2 ، وان كمية الحرارة q_1 أخذت من المستودع البارد ، ثم الي المستودع الساخن عند T_2 وذلك عن طريق شغل خارجي w فإن :

$$q_2 = \frac{T_2 w}{T_1 - T_2}$$

وكذلك

$$q_1 = \frac{T_1 w}{T_1 - T_2}$$

حيث أن

$$q_2 = q_1 + w$$

وكمية الحرارة q لها أهمية خاصة في عملية التبريد إذ أنها تساوي كمية الحرارة الممتصة أو المستخلصة من داخل الثلاجة ، وبا أن q_2 هي كمية الحرارة التي أعطيت للوسط الخارجي بعد بذل شغل W بواسطة مضخة خاصة ، فإنه من الواضح أن q_2 اكبر بكثير من الشغل W تحت الظروف الانعكاسية السابقة ويمكن أن نستنتج أنه يمكن تدفئة المنزل بحيث تصبح الحرارة من الخارج آلية عن طريق مضخات حرارية تعمل في دورة متشابهة لدورة التبريد وتكون تكاليف هذه العملية أقل من تكاليف التدفئة الكهربية عن طريق تسخين مقاومات أو ما شابه ذلك والسبب كما ذكرنا هو ان المجموع الجبري هو : $q_2 = q + w$

الطاقة الحرة :

نفرض أن نظاماً في حالة اتزان عند درجة حرارة ثابتة ومن القانون الأول

$$dE = dq - dW$$

وللتغير عند ثبوت درجة الحرارة نجد أن

$$dq = TdS$$

وبالتعويض في معادلة تغير الطاقة

$$dE = Tds - dW$$

ومعني ذلك أن أي تغير طفيف في طاقة النظام يحقق المعادلة السابقة فإن النظام فـي حالة إتزان .

وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة فإن

$$TdS = d(TS)$$

وعلي ذلك تصبح المعادلة

$$dE = TdS - dW$$

كالآتي

$$d(E - TS) = -dW$$

ومن الملاحظ في العمليات التلقائية التي تتسم بأنها غير منعكسة أن الشغل المبـذول علي النظام لابد وأن يكون أكبر من الشغل الانعكاسي ولكن من المعلـوم أن معظـم التفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتـة ولذا يـلزم دراسـة الاتزان عند هذه الظروف .

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

وبالتعويض عن قيمة **dE** نجد أن

$$dH = TdS + dW + PdV + VdP$$

وتحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن

$$d(H - TS) = PdV + dW$$

وهنا تعرف دالة جديدة تسمي الطاقة الحرة **G** :

$$G = H - TS$$

وبتفاضل المعادلة السابقة :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

وتحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = - TdS$$

$$\Delta G = - T\,\Delta S$$

فإذا تغيرت حالة نظام ما عند ثبوت درجة حرارته فإن :

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

أستنتاجات :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$= dq + VdP$$

$$= TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

عند ثبوت درجة الحرارة

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$$

ولنفرض الآن حالة الاتزان الكيميائي التالي بين الغازات المثالية

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D \;..........\;(P)$$

وللتفاعل السابق توجد طاقة حرة ΔG يمكن حسابها من حرارة التفاعل ΔH أو طاقة تكوين قياسية ΔG° تقاس بمعلومية ΔH° كما يلي :

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G_2^{\circ} - \sum \Delta G_1^{\circ}$$

فإذا ما تغيرت حالة غاز مثالي بطريقة انعكاسية عند ثبوت درجة حرارته فإن :

$$dG = VdP$$

$$= nRT \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = nRT \, Ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

وفي التفاعل (P) نجد أن المواد الداخلة والناتجة من التفاعل كلها غازات مثالية كل منها عند ضغط جزئي P_i في المخلوط فإذا ما أريد تعيينها في حالة قياسية حتي يمكن تعيين ΔG° وعلي هذا فيجب أن تؤل حالة الغازات من حالتها الأصلية إلـــي الحالـــة القياسية أي من ضغط جزئي P_i الي الضغط الجوي $P = 1$ وبالعكس وحساب الطاقة اللازمة لهذا التعديل وإضافتها إلي طاقة التفاعل فإذا بدأنا بالمواد المتفاعلة عند ضغط يساوي 1 جو فإن الضغط عند الاتزان يساوي الضغط الجزيئي P_i وبتطبيق المعادلة الآتية :

$$\Delta G = nRT \, Ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

نجد أن

$$a\,A\,(P_A = 1) \longrightarrow a\,A\,(P_A) : \Delta G = a\,RT\,Ln\,P_A$$

$$b\,B\,(P_B = 1) \longrightarrow b\,B\,(P_B) : \Delta G = b\,RT\,Ln\,P_B$$

$$c\,C\,(P_C = 1) \longrightarrow c\,C\,(P_C) : \Delta G = c\,RT\,Ln\,1/P_C$$

$$d\,D\,(P_D = 1) \longrightarrow d\,D\,(P_D) : \Delta G = d\,RT\,Ln\,1/P_D$$

وعلي ذلك فإن الطاقة الحرة القياسية

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G + a\,RT\,Ln\,P_A + b\,RT\,Ln\,P_B + c\,RT\,Ln\,1/P_C + d\,RT\,Ln\,1/P_D$$

$$= \Delta G + RT\,Ln\,P_A^{a} . P_B^{b} + RT\,Ln\,1/P_C^{c}\,P_D^{d}$$

فإذا كان الضغط في حالة الاتزان ثابت ودرجة الحرارة ثابتة فإنه عند الاتزان نجد أن

$\Delta G = 0$

$\Delta G^{\circ} = - RT \ Ln \ K_P$

حيث K_P هي ثابتة الأتزان بالنسبة للضغط للتفاعل (P)

معادلة كلابيرون :

هذه المعادلة توضح العلاقة بين تغير الضغط التجاري وتغير درجـــة الحرارة . فعند تحول السائل إلي بخار في حالة الاتزان نجد أن :

سائل (L) $\rightleftharpoons$ بخار (V)

$$dG_{(V)} = -S_{(V)}dT + V_{(V)}dP$$

$$dG_{(L)} = -S_{(L)}dT + V_{(L)}dP$$

وبفرض أن كلاً من البخار والسائل عند ضغط ودرجـــة حـــرارة واحـــدة وبطـــرح المعادلتين السابقتين

$$d\Delta G = - \Delta SdT + \Delta VdP$$

$$\Delta S = S_{(V)} - S_{(L)}$$

$$\Delta V = V_{(V)} - V_{(L)}$$

وعند الاتزان نعلم أن $\Delta G = 0$

$$\Delta SdT = \Delta VdP$$

ومنها نجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ولكن تحت نفس الظروف $\Delta S = \Delta H/T$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{T\Delta V}$$

والمعادلة السابقة تسمي معادلة كلابيرون وهي من المعادلات الهامة إذ يمكن تطبيقها ليس فقط يف حالات الاتزان بين السائل وبخاره بل في حالات الاتزان .

صلب $\rightleftharpoons$ سائل

صلب $\rightleftharpoons$ بخار

وفي حالة الاتزان نجد أن :

بخار $\rightleftharpoons$ سائل

ونجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

وبالنسبة للبخار :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV}$$

ومن القانون العام للغازات نجد أن :

$$V = nRT/P$$

$$\therefore \frac{dP}{PdT} = \frac{P\Delta H}{nRT^2}$$

$$\frac{dP}{PdV} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{dLnP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

وتعرف المعادلة السابقة بمعادلة كلاوزيوس – كلابيرون . وهي صحيحة تقريباً بالنسبة للتغيرات الخاصة بالتبخر والتسامي فإذا ما اعتبرنا أن ΔH لا تعتمد علي الضغط فإنه يمكن فصل المتغيرات في المعادلة السابقة وإجراء التكامل

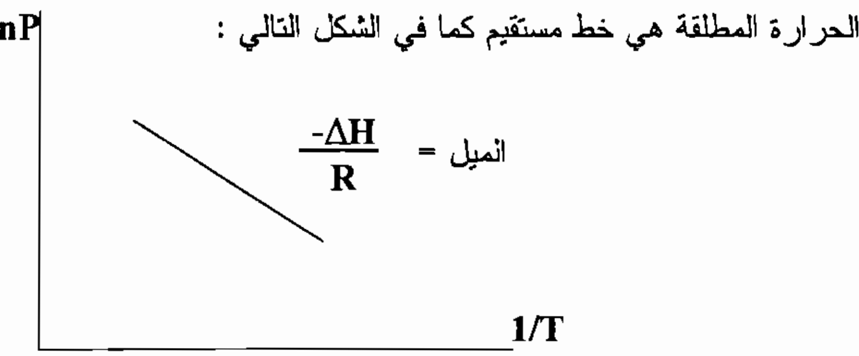
$$Ln \frac{P_2}{P_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} \, dT$$

$$Ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

وواضح من المعادلة السابقة تبين تغير الضغط التجاري المشبع عند الاتــزان بتغيــر درجة الحرارة وإذا ما أجري التكامل دون نهايات فإن :

$$Ln\ P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{ثابت}$$

وعلي هذا فإن العلاقة البيانية بين اللوغاريتم الطبيعي للضغط البخاري ومقلوب درجة الحرارة المطلقة هي خط مستقيم كما في الشكل التالي :



شكل (12) يبين العلاقة بين **LnP** ومقلوب درجة الحرارة المطلقة

تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان :

سبق أن علمنا أن

$$G = H - TS$$

وبالقسمة علي **T**

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة تحت ضغط جزئي ثابت نجد أن

$$\left(\frac{dG/T}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH/T}{dT}\right)_P - \left(\frac{dS}{dT}\right)_P$$

$$= -\frac{H}{T^2}$$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن إثبات أن :

$$\left(\frac{d\Delta G^{\cdot}/T}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H^{\cdot}}{T^2}$$

$$\Delta G^{\cdot} = -RT\ Ln\ K_P$$

ولكن

$$\left(\frac{dLnKP}{dT}\right)_P \quad \frac{\Delta H^{\cdot}}{RT^2}$$

ويمكن إجراء تكامل للمعادلة السابقة كالآتي :

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ Ln\ K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^{\cdot}}{RT^2}\ dT$$

القانون الثالث للديناميكا الحرارية :

إن انتقال النظام من حالة نظامية إلي حالة لا نظامية يجعل قيمة الانتروبـي تـزداد والعكس صحيح ومن المعروف أن أحسن ترتيب منظم هو الشبكة البللورة المتماثلـة عند درجة الصفر المطلق حيث تكون قيمة الانتروبي بها صغيرة جـداً . حيـث أن البللورة منتظمة وتامة الانتظام لأن الذرات تكون بها في وضع ثابت ومحدد .

* وينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية علي أن :

" الانتروبي لبلورة نقية متبلورة بنظام كامل لمادة ما عند درجة الصفر المطلق يساوي صفر "

وهذا القانون يمكننا من حساب القيم المطلقة للأنتروبي للمواد النقية من القيم الحرارية فقط . وطبقاً للقانون الثالث للديناميكا الحرارية فإن قيمة الانتروبي تكون صفر للمادة المتبلرة المثالية عند درجة الصفر المطلق وبارتفاع درجة الحرارة تمتص الجزيئـات

كمية من الحرارة وبذا تزداد طاقتها وبالتالي تزداد الحركات غير النظامية بها وبذلك يمكن حساب الانتروبي عند أي درجة حرارة أعلي من قياسات السعة الحرارية وحرارات التحول من صورة بللورية الي أخري كما يلي :

من القانون الأول

$$dE = dq - PdV$$

$$dq = dE + PdV$$

$$dq = C_v \,.\, dT + RT \frac{dV}{V}$$

بالقسمة علي T

$$dq/T = C_v\, dT/T + RT \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T^2} + R \frac{dV}{V}$$

بالتكامل

$$dS = C_v \frac{dT}{T^2} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \, Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \, Ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

ويمكن أيضاً استنتاج العلاقة

$$\Delta S = C_P \, Ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \, Ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

ويمكن حساب الانتروبي عند حجم ثابت وذلك حيث أن قيما $RLn \frac{V_2}{V_1}$ تساوي الصفر.

وبذلك تكون قيمة الانتروبي هي

$$\Delta S = C_V \, Ln \frac{T_2}{T_1}$$

كما يمكن أيضاً حساب الانتروبي عند ضغط ثابت وذلك حيث أن قيمة $R \, Ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$

تساوي الصفر وبذلك تكون قيمة الانتروبي هي :

$$\Delta S = C_P \, Ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

دالة الشغل والطاقة الحرة :

يوجد دالتين في الديناميكا الحرارية هما الطاقة الحرارة **(ΔS)** ودالة الشغل **(A)**

أولاً : دالة الشغل (A)

ويمكن ايجادها من العلاقة :

$$A = E - TS$$

وهذه القيمة لدالة الشغل تعتمد علي حالة النظام الديناميكي الحاري وليس علي حالتـه السابقة .

وبفرض أن هناك تغير ثابت في درجة الحرارة (ايزوينرمالي) عند درجة حرارة **(T)** من حالة ابتدائية **(1)** الي حالة نهائية **(2)** نجد أن :

$$A_1 = E_1 - TS_1$$

$$A_2 = E_2 - TS_2$$

بطرح المعادلة الثانية من الأولي نحصل علي :

$$\Delta A = A_2 - A_1 = (E_2 - E_1) - T\,(S_2 - S_1)$$

$$\Delta A = \Delta E - T\,\Delta S$$

حيث ΔA هي قيمة التغير في دالة الشغل

وحيث أن قيمة الأنتروبي سابقاً هي :

$$\Delta S = q / T$$

وبالتعويض عن قيمة الانتروبي في معادلة التغير في دالة الشغل نحصل علي :

$$\Delta A = \Delta E - q$$

وتبعاً للقانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta A = q - w - q = -w$$

$$-\Delta A = w_{max}$$

أي أن سالب قيمة التغير في دالة الشغل يساوي أقصى شغل في أي عملية ديناميكيـــة حرارية عند درجة حرارة ثابتة

ثانياً : دالة الطاقة الحرة (G)

ويمكن أيجادها من العلاقة

$$G = H - TS$$

فإذا فرضنا أن هناك نظام يعمل عند درجة حرارة ثابتة (T) وتغير هذا النظام مـــن الحالة الابتدائية (1) الي الحالة النهائية (2) نجد أن :

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

وبطرح المعادلة الثانية من الأولي تحصل علي :

$$\Delta G = G_1 - G_2 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

وبما أن

$$\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V$$

$$\Delta G = \Delta H + P\,\Delta V - T\,\Delta S$$

وحيث أن دالة الشغل تساوي

$$\Delta A = \Delta E - T\,\Delta S$$

$$\therefore \Delta G = \Delta A + P\,\Delta V$$

$$\Delta G = - w_{max} + P\,\Delta V$$

$$\therefore -\Delta G = w_{max} - P\,\Delta V$$

= الشغل الفعلي

وهذا يدل علي أن قيمة الطاقة الحرة السالبة تساوي الشغل الفعلي لأي عمليـــة عنــد ضغط ثابت أو درجة حرارة ثابتة .

تأثير الضغط درجة الحرارة من الطاقة الحرة :

بما أن الطاقة الحرة هي :

$$G = H - TS$$

$$H = E + PV$$

$$\therefore \quad G = E + PV - TS$$

وبتفاضل المعادلة السابقة

$$dG = dE + PdV - VdP - TdS - SdT$$

وبما أن الانتروبي

$$dS = dq / T$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dq = dE + dw$$

$$dq = dE + PdV$$

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

$$TdS = dE + pdV$$

وبالتعويض عن قيمة **TdS** في معادلة **dG** نحصل علي :

$$dG = dE + PdV + VdP - dE - PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

وعند ثبوت الضغط أي أن $dP= 0$ تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$dG = - SdT$$

أي ان معدل تغير تغير الطاقة الحرة مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط يساوي سالب الانتروبي .

وعند ثبوت درجة الحرارة أي ان $dT = 0$ تصبح المعادلة كما يلي :

$$dG = VdP$$

أي أن معدل تغير الطاقة الحرة مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة يساوي الحجم .

حساب التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي عند ثبوت درجة الحرارة :

$$dG = VdP$$

وبتكامل المعادلة السابقة بين P_1 ضغط أولي ، P_2 ضغط نهائي

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

ومن المعادلة العامة للغازات المثالية

$$PV = RT$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} RTdP/P$$

$$\Delta G = RT \int_{P_1}^{P_2} dP/P$$

$$\Delta G = RT\ Ln\ (P_2/P_1)$$

وفي حالة تغير الحجم تكون المعادلة السابقة كما يلي :

$$\Delta G = RT\ Ln\ (V_1/V_2)$$

معادلة جبس – هلمهولتز :

عند ثبوت الضغط $dG = SdT$

ومن تعريف الانتروبي

$$-\Delta S = -(S_2 - S_1)$$

$$= -\left(-\left(\frac{dG_2}{dT}\right)_P + \left(\frac{dG_1}{dT}\right)_P\right)$$

$$-\Delta S = \left(\left(\frac{dG_2}{dT}\right)_P + \left(\frac{dG_1}{dT}\right)_P\right)$$

$$-\Delta S = \Delta\left(\frac{dG}{dT}\right)_P$$

وبالتعويض بهذه القيمة في المعادلة :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\Delta\left(\frac{dG}{dT}\right)_P\right)$$

وهذه هي معادلة جبس – هلمهولتز التي تبين العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة والتغير في المحتوي الحراري عند ثبوت الضغط .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) عند تبخير 100 جم من البنزين (وزنه الجزيئي 78) عند ضغط واحد جو وعند درجة غليان قدها 80.2 °م . كانت حرارة التبخير اللازمة تساوي 394.6 جول . إحسب $\Delta E , \Delta H , q , w$

الحل

هذه العملية تكون غير عكسية وعلي ذلك فإن :

$$w = P\Delta V = nRT = \frac{g}{M} RT$$

حيث g هي عدد الجرامات و M الوزن الجزيئي بالتعويض عن مختلف القيم نحصل علي :

$$w = \frac{100}{78} \times 8.314 \times (273.16 + 80.2) .$$

$= 3766.5$ جول لكل مول لكل درجة مطلقة $JK^{-1}mol^{-1}$

أما حرارة الامتصاص q فنحصل عليها كما يلي :

$$q = 100 \times 394.6 = 39460 \quad JK^{-1}\ mol^{-1}$$

وحيث أن التبخير قد تم عند درجة حرارة ثابتة فإن :

$$\Delta H = q = 39460 \quad JK^{-1}\ mol^{-1}$$

أما ΔU وهي مقدار التغير في الطاقة الداخلية P تتكون قيمتها كما يلي :

$$\Delta E = q - w = 39460 - 3766.5$$

$$= 35693.5 \quad JK^{-1}\ mol^{-1}$$

مثال (2) إحسب كمية الشغل المبذول من مول واحد من غاز مثالي تحت الضغط P وعند درجة حرارة مطلقة T وذلك بتمدد الغاز المذكور نتيجة لإرتفاع في درجة الحرارة مقدارها 1K أي درجة واحدة مطلقة بفرض أن الضغط سيظل ثابتاً .

الحل

حيث أن الغاز مثالي فإن :

$$PV = RT \qquad V = RT/P \quad , \ n = 1$$

مثال (3)

إذا كانـــت حرارة التبخـــير للماء عنـــد **423.16** درجـــة مطلقـــة تساوي **2109.2** $JK^{-1}\ mol^{-1}$ فإحسب الفرق في الطاقة الداخلية ، عند تبخير واحد كيلو جـــرام مـــن الماء عند **423.16** درجة مطلقة ، بحيث أن الغاز الناتج يكون مثالياً .

الحـــــل

حسب القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

فعند ثبوت الضغط يمكن التعبير عن القانون الأول كما يلي :

$$\Delta E = q - P\,(V_g - V_L)$$

حيث **g** ترمز إلي الغاز ، **L** ترمز إلي السائل . وحيث أن حجم واحد مول من الماء في الحالة التجارية أكبر بكثير بالنسبة لقيمته في الحالة السائلة ولهذا يمكننا إهمال V_L أي :

$$\Delta E = q - PV_g = q - nRT$$

وبالتعويض عن القيم المعروفة نحصل علي :

$$\Delta E = 2109.2 \times 10^3 - (\,1000 / 18\,) \times 8.314 \times 423.16$$

$$= 1913 \times 10^3 \quad JK^{-1}g^{-1}$$

مثال (4)

في تفاعل معزول . تم ضغط **2** مول من غاز مثالي عند درجة **K300** درجة مطلقة إلي ربرع الحجم الأولي . فإحيب درجة الحرارة التي يصل الغاز بعد الضـــغط ، إذا علمت أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ثبوت الحجم C_V تساوي $12.5\ JK^{-1}mol^{-1}$

الحـــــل

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) \quad \left(\begin{matrix} V_2 \\ V_1 \end{matrix}\right)^{(\square\ -1)} \quad \left(\begin{matrix} V_2 \\ V_1 \end{matrix}\right)^{\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right)}$$

علمت أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ثبوت الحجم C_V تساوي $12.5\ JK^{-1}mol^{-1}$

<u>الحـــل</u>

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma - 1)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right)}$$

وهذه العلاقة هي التي تربط الحجم بدرجة الحرارة المطلقة حيث V_2 , V_1 , T_2 , T_1 تعبر عن القيم الأولية والنهائية لدرجات الحرارة والحجوم علي التوالي :

$$C_P = C_V = R = 8.314 \quad JK^{-1} mol^{-1}$$

وبالتعويض عن مختلف القيم في العلاقة السابقة فإن :

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{8.314}{12.5} = 0.665$$

وبما أن $T_1 = 300$ و $\frac{V_1}{V_2.} = 4$ فإن قيمة T_2 تكون :

$$\frac{300}{T_2} = \left(\frac{1}{4}\right)^{0.665}$$

$$T_2 = 754 \quad K$$

<u>مثال (5)</u>

عند عدد واحد مول من غاز عدد اديباتيكي (معزول) من ضغط أولي قيمته **99.99** كيلو نيتون لكل م^2 نهائي قدره **66.66** كيلو نيوتن لكل م^2 . فإحسب (أ) قيمة الشغل (ب) كيمة الحرارة الناتجة (جـ) درجة الحرارة النهائيـــة . علمـــاً بـــأن الســـعة الحرارية تساوي **20.93** جول لكل درجة مطلقة لكل مول .

الحـــل

(ب) بما أن التمدد تم بعملية معزولة فإن قيمة **q** = صفر

(جـ) من القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad , \quad \gamma = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R / C_P}$$

وبالتعويض عن الضغط الأولي والنهائي وكذلك T_1 , R , C_P يمكن حساب T_2

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{66.66 \times 10^3}{99.99 \times 10^3}\right)^{\frac{-8.314}{20.93}}$$

$$T_2 = 253.8 \text{ K}$$

(أ) يمكن إيجاد قيمة الشغل كما يلي :

$$\Delta E = -w = C_V (T_2 - T_1)$$

$$= (C_P - R) (T_2 - T_1)$$

$$w = - (20.93 - 8.314) (253.8 - 298.16)$$

$$= 560.2$$ جول

مثال (6)

وجد أن كمية الطاقة الحرارية التي يحتاجها واحد مول من الماء لكـــي تتبخـــر عنـــد درجة **373.16** مطلقة وضغط جوي واحد تساوي **9.71** كيلو جول فأوجد :

أ – التغير في المحتوي الحراري **ΔH** وكذلك الفرق في الطاقة الداخلية **ΔE**

ب – التغير في المحتوي الحراري **ΔH** والفرق في الطاقة الداخلية **ΔE** ، عندما يتكثف مول واحد من بخار الماء عند درجة **373.16** درجة مطلقة وتحت ضغط جوي مقداره واحد جو .

الحـــل

(أ) بما أن عملية التبخر تمت عند ضغط ثابت فإن

$$\Delta H = q_P = 9.71 \quad KJ$$

وبما أن حجم الماء قبل التبخر هو **18** مل والذي يمكن إهمالة مقارنته بحجم البخـــار الناتج وقدره **22400** مل تقريباً . فيمكن إيجاد الشغل كما يلي :

$$w = P\Delta V = P (V_g - V_L) = PV_g = RT$$

$$= 8.314 \times 373.16 = 3102.5 \quad \text{جول}$$

وقيمة ΔE تساوي :

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = 9710\text{-}3102.5$$

$$= 6607.5 \quad JK^{-1}\ mol^{-1}$$

(ب) حيث أن الطاقة لا تفني ولا تستحدث من العدم فإن قـــيم $\Delta E, \Delta H$ لابـــد أن تكون مساوية للقيم الناتجة في الحالة (أ) ما عدا تغير الإشارة لأن عملية التكثيـــف عكس عملية التبخير أي أن :

$$\Delta H = -\ 9.71 \quad KJ$$

$$\Delta E = -\ 6607.5 \quad JK^{-1}\ mol^{-1}$$

مثال (7)

لدينا مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة ، حدثت له عملية تمـــدد عكســـية عنـــد الظروف القياسية بحيث أصبح الحجم النهائي مضاعفاً . وكان الفرق فـــي المحتـــوي الحراري ΔH يساوي **2090** جول ومقدار حرارة التمدد يساوي **1672** جول . فأوجد درجة الحرارة النهائية والضغط النهائي ، الفرق في الطاقة الداخلية ΔE ثـــم الشـــغل الناتج .

الحـــل

$$\Delta H = C_P \,\Delta T$$

يمكن التعويض عن قيمة C_P ب $5R/2$ وعند ذلك تصبح ΔT هي

$$\Delta H = 2090 = \left(\frac{5 \text{ X } 8.314}{2}\right) \text{X } \Delta T$$

$$\Delta T = 100.5\ ^{\circ}C .$$

وعليه فإن درجة الحرارة النهائية تساوي :

$$T_2 = 100.5 + 273.16 = 373.66 \text{ K}$$

وتكون قيمة ΔE كما يلي :

$$\Delta E = C_V \,\Delta T = \frac{3R}{2} \text{ X } 100.5$$

$$= \frac{5 \text{ X } 8.314}{2} \text{ X } 100.5 = 1253.3 \quad \text{جول}$$

وتكون قيمة الشغل w كما يلي :

$$w = q - \Delta E$$

$$= 1672 - 1253.3 = 418.7 \quad \text{جول}$$

أما قيمة الضغط النهائي فيمكن إيجادها بإستعمال القانون العام للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_2 = \frac{5 \text{ X } 8.314}{2} \text{ X } \frac{1}{2} = 0.69 \quad \text{جول}$$

مثال (8)

المعادلة التالية $C_P = 27.2 + 0.0038\,T$. تمثل السعة الحرارية لغاز الهيـدروجين بالجول لكل درجة مطلقة لكل مول . أوجد مقدار التغير في الأنتروبي . إذا تم تسخين مول واحد من الغاز من 200K الي 500K ؟

الحـــل

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, d \ln T = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT/T$$

$$= (27.2 + 0.0038\,T) \quad \frac{dT}{T}$$

وحيث أن قيم T_1 , T_2 هما 200 K , 500 K علي التوالي . لـــذا يمكـــن تجزئـــة التكامل كما يلي :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{27.2}{T} T + \int_{T_1}^{T_2} 0.0038 \; dT$$

$$= 27.2 \text{ X } 2.303 \;\text{Log}\; 500/200 + 0.0038\,(500 - 200)$$

$$= 24.93 + 1.14 = 26.07 \; Jk^{-1} \, mol^{-1}$$

مثال (9)

أوجد مقدار التغير في الأنتروبي ΔS لكل من :

(أ) تحويل الثلج في درجة الصفر المئوي الي الماء عند نفس الدرجة .

(ب) تحويل الماء عند 100 درجة مئوية إلي بخارة عند نفس الدرجة .

علماً بأن الحرارة اللازمة لإنصهار الثلج وتبخر الماء هي 80 , 580 سعر لكل جرام أي حوالي 334 , 2424 كيلو جول لكل كيلو جرام علي التوالي .

الحـــل

نري أن كلتا الحالتين تمت دون تغير في درجة الحرارة وعلي ذلك فإن :

$$\Delta S = q / T$$

$$\Delta S = 334 / 273.16 = 1.22 \; KJ^{-1} \, g^{-1} \qquad (أ)$$

$$= 0.293 \; Cal \;\; K^{-1} \, g^{-1}$$

ويستخدم الوزن الجزيئي للماء عند استخراج الناتج لكل مول :

$\Delta S = 1.22 \text{ X } 18 = 21.96 \quad KJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$= 5.27 \quad Cal\ K^{-1}\ g^{-1}$

$\Delta S = 2424/373.1 = 6.5 \quad KJ\ K^{-1}\ g^{-1}$

$= 1.55 \quad Cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$= 117 \quad J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$= 27.9 \quad Cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$

" الأسئلة "

1- إشرح القانون الأول للديناميكا الحرارية ؟

2- بين بالتفصيل العلاقة بين الشغل – الحرارة والتغير في الطاقة ؟

3- أثبت العلاقة التالية : $\Delta E = q \int_{V_1}^{V_2} - P\, dV$

4- تكلم عن السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت ؟

5- أستنتج العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت ؟

6- إثبت أن الطاقة الداخلية في الغازات لا تعتمد علي الحجم عند ثبوت درجة الحرارة .

7- إستنتج أن $W_{max} = 2.303\ nRT\ Log\ P_1/P_2$

8- تكلم بالتفصيل عن تأثير جول – طوسون . مع الرسم ؟

9- أشرح القانون الثاني للديناميكا الحرارية ؟

10- بين بالتفصيل والشرح والرسم دورة كارنوت ؟

11- وضح كيفية تغير الأنتروبي أثناء العمليات الإنعكاسية ؟

12- وضح كيفية تغير الأنتروبي أثناء العمليات الغير إنعكاسية ؟

13- وضح كيفية تغير الأنتروبي عند خلط الغازات ؟

14- إستنتج معادلة كلابيرون ؟

15- وضح تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان ؟

16- إشرح القانون الثالث للديناميكا الحرارية ؟

17- إشرح معادلة جبس – هلمهولتز ؟

الباب الثالث
الكيمياء الحرارية

الباب الثالث

الكيمياء الحرارية

Thermohemistry

الكيمياء الحرارية هي جزء من الديناميكا الحرارية ، تهتم بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية ، وكذلك إيجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ، والتفاعلات الكيميائية تقسم إلي قسمين . القسم الأول وهو الذي يكون مصحوباً بانطلاق كمية من الحرارة ويسمي بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، والقسم الثاني والذي يحدث بامتصاص كمية من الحرارة ويسمي بالتفاعلات الماصة للحرارة . وحرارة التفاعل هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عندها يتفاعل عدد من الجزيئات مع بعضها لينتهي التفاعل بالنواتج والفرق بين حرارة المواد المتفاعلة وحرارة المواد الناتجة يسمي أيضاً بحرارة التفاعل ، ويرمز الي ذلك بالرمز ΔH فإذا كان التفاعل مصحوباً بامتصاص الحرارة فتكون ΔH بالموجب ، وإذا كان التفاعل مصحوباً بإطلاق الحرارة فتكون ΔH بالسالب أي

$$\Delta H = H_{(\text{النواتج})} - H_{(\text{المتفاعلات})}$$

وإذا كان الرمز ΔH هكذا ΔH^{o} فهذا يدل علي أن حرارة التفاعل عند الظروف القياسية أي عند 25^{5} وضغط 1 جو.

وتوضح الأمثلة الآتية بعض التفاعلات الكيميائية الحرارية :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94.05 \text{ كيلو سعر}$$

$$2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} \quad \Delta H = +12.5 \text{ كيلو سعر}$$

وفي التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت وجد أن التغير في المحتوي الحراري يعطي بالمعادلة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta H$$

وثبت أن التفاعلات التي تحتوي علي المواد الصلبة والسوائل يكـــون التغيـــر فـــي المحتوي الحراري عند ثبوت الضغط ΔH_P مساوياً للتغيــر في المحتـــوي الحراري عند ثبوت الحجم ΔE_P أما في التفاعلات التي تحتوي علي غازات فإن

$$P \Delta V = \Delta nRT.$$

وعلي ذلك تكون معادلة التغير في المحتوي الحراري :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT.$$

<u>مثال 1</u> : إذا كانت حرارة احتراق الميثان عند حجم ثابت هي (**-211.615**) سعر لكل جزئ جرام عند **25**°م . احسب التغير في المحتوي الحراري من المعادلة :

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$$

<u>الحل :</u>

حيث أن الماء الناتج في الحالة السائلة فيمكن إهمال حجمه

$$\Delta n = 1 \qquad (1+2) = -2$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT$$

$$= -211.615 + (-2)(1.987)(278)$$

$$= -212.798$$ سعر

مثال 2 : عند إذابة الخارصين في حمض الكبريتيك المخفف أنبعث **34.2** سعر لكل جرام ذرة من الخارصين عند ضغط ثابت . إحسب حرارة التفاعل عند حجم ثابت ودرجة حرارة 25°م .

الحل :

التفاعل يكون كما يلي :

$$Zn_{(S)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow Zn\ SO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

$\Delta H = -\ 34.2$ سعر

حيث أن التغير في عدد الجزيئات هو $\Delta n = 1$. وأن النظام قد بذل شغل أي أن

$\Delta H = < \Delta E$

الشغل المبذول $= \Delta n\ RT$

$= x\ 1\ x\ 2\ x\ 298 = 586$ سعر

$\Delta E = 34.2 + 0.586 = 34.786$ سعر

مثال 3 :

إحسب حرارة إحتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت إذا كانت حرارة الإحتراق عند ضغط ثابت ونفس درجة الحرارة **25**°م هي – **771.4** سعر .

الحل :

التفاعل يكون كما يلي :

$$C_6H_5COOH_{(S)} + 7\tfrac{1}{2}\ O_{2(g)} \longrightarrow 7CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$$

$\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT$

$\Delta H = \Delta E + (7 - 7½) \times 2 \times 298$

$\Delta H = 771.4$

$- 771.4 = \Delta E - 0.298$

$\Delta E = - 771.102$ سعر

ويلاحظ في هذا المثال أن الحرارة المنبعثة عند ضغط ثابت أكبر من الحرارة المنبعثة عند حجم ثابت نظراً للنقص الحادث في الحجم عند إجراء التفاعل عند ضغط ثابت أي أن شغلاً قد حدث في النظام ويساوي 98 سعراً تضاف قيمته إلي التغير في الطاقة الداخلية ΔE

حرارة التكوين :

هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تكوين واحد مول من المركب من عناصرة . وعندما تكون كلاً من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل في الحالة القياسية . فإن حرارة التكوين عند ذلك يطلق عليها حرارة التكوين القياسية مثال ذلك ما يلي :

a - $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^0 = -393.5$ كيلو سعر

b - $2C_{(s)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH{\equiv}CH_{(g)}$ $\Delta H = -53.14$ كيلو سعر

c - $C_{(s)} + 2C_{(s)} \longrightarrow CS_{2(g)}$ $\Delta H = 21$ كيلو سعر

d - $S_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$ $\Delta H = -70.96$ كيلو سعر

<u>مثال 4</u> : أحسب الحرارة القياسية لإختزال أكسيد الحديديك بواسطة الألومنيوم كما في التفاعل التالي :

$$2AL_{(S)} + Fe_2O_{3(S)} \longrightarrow 2Fe_{(S)} + AL_2O_3$$

علماً بأن حرارة تكوين Fe_2O_3 هي **196.5**− كيلو سعر ، وحرارة تكــوين أكســيد الألومنيوم هي **399.1**− كيلو سعر

<u>الحل :</u>

$$\Delta H^0 = H\ (\text{النواتج}) - H\ (\text{المتفاعلات})$$

$$= [\,2\,H^0Fe_{(S)} + H^0AL_2O_{3(S)}\,] - [\,2H^0AL_{(S)} + H^0\,Fe_2O_{3(S)}\,]$$

$$= (0 - 399.1) - (0 - 196.5) = -202.6 \quad \text{كيلوسعر}$$

حرارة التخفيف :

هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوي علي واحد مول من المذاب في كمية معينة من المذيب .

ولكن عند ذوبان واحد مول من غاز كلوريد الهيدروجين في كمية معينة مـــن المـــاء ولتكن **50** مل ، فإن $\Delta H = -73$ كيلو سعر

$$HCL_{(g)} + 50\ ml\ H_2O \longrightarrow HCL\ (50\ ml\ H_2O)$$

$$\Delta H = -73 \quad \text{كيلو سعر}$$

وعند ذوبان غاز كلوريد الهيدورجين في كمية كبيرة جداً من الماء تتكون المعادلة كما يلي :-

$$HCL_{(g)} + aq\ (\text{مائي}) \longrightarrow HCL_{(aq)} \quad \Delta H = -73 \quad \text{كيلو سعر}$$

حرارة التعادل :

هي كمية التغير في المحتوي الحراري عندما يتعادل واحد جرام مكافئ من الحمض مع واحد جرام مكافئ من القاعدة في محلول مخفف وهذه الكمية تكـون مقدار ثابت دائما في حالة الأحماض والقواعد القوية وتساوي 13.7 سعر لأن حرارة التعادل هي
دائما في حالة الأحماض والقواعد القوية وتساوي 13.7 سعر لأن حرارة التعادل هي
حرارة تكوين مول واحد من الماء كما يلي :

$HCL_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCL_{(aq)} + H_2O \quad \Delta H = -13.7$ كيلو سعر

$H^+ + CL^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+ + CL^- + H_2O$

$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -13.7$ كيلو سعر

وهناك أمثلة أخري كما في :

$HNO_{3(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O \quad \Delta H = -13.7$ كيلو سعر

$CH_3COOH_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow CH_3COONa_{(aq)} + H_2O$

$\Delta H = -13.7$ كيلو سعر

حرارة تكون الأيونات في المحلول :

الحرارة القياسية لتكوين واحد مول مـــن المـــاء مـــن أيـــون الهيـــدروجين وأيـــون الهيدروكسيل تكون 13.7 كيلو سعر كما يلي :

$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H^0 = -13.7$ كيلو سعر

ونحن نعلم أن حرارة التكوين القياسية للماء من عناصرة هي :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad \Delta H^0 = -68.3 \text{ كيلو سعر}$$

وعندما نريد الحصول علي أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل من الماء أي يحدث تفكك لمول واحد كما يلي :

$$H_2O_{(L)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = +13.7 \text{ كيلو سعر}$$

ومن المعادلتين الثانية والثالثة نجد أن الحرارة القياسية لتكوين أيونات الهيـدروجين والهيدروكسيل من الماء هي كما يلي :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = -54.96 \text{ كيلو سعر}$$

<u>مثال 5</u> : احسب حرارة التكوين القياسية لأيون الكلور باستخدام حـرارة التكـوين القياسية لكلوريد الهيدروجين المائي عند **25**°م كما في التفاعل التالي :

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} CL_{2(g)} + aq \longrightarrow H^+_{(aq)} + CL^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = -40.02 \text{ كيلو سعر}$$

<u>الحل :</u>

بما أن

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + aq \longrightarrow H^+_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = \text{صفر}$$

$$\frac{1}{2} CL_{2(g)} + aq \longrightarrow CL^-_{(aq)} \qquad \Delta H^0 = -40.02 \text{ كيلو سعر}$$

<u>مثال 6</u> : احسب التغير في المحتوي الحراري عند تخفيف ما لا نهاية لمحلول كلوريد الكالسيوم وكربونات الصوديوم حيث تم خلطهما عند الظروف القياسية إذا علمت أن حرارة التكوين القياسية لأيون الكالسيوم هي **129.8-** كيلو سعر ، ولأيون الكربونات هي **161.6-** كيلو سعر وجزيء كربونات الكالسيم هي **288.45** كيلو سعر .

<u>الحل :</u>

$$Ca^{+2}_{(aq)} + 2CL^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + CO_3^{-2}_{(aq)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} + 2Na^+_{(aq)} + 2CL^-_{(aq)}$$

$$Ca^{+2}_{(aq)} + CO_3{}^{-2}_{(aq)} \longrightarrow CaCO_{3(s)} \quad \Delta H^0 = ?$$

$$\Delta H^0 = H^0_{CaCO_3(s)} - \left(H^0_{Ca^{+2}(aq)} = H^0_{CO_3{}^{-2}(aq)} \right)$$

$$\Delta H^0 = (-288.45) - (-129.77) + (-161.63)$$

= +2.95 كيلو سعر

حرارة الإحتراق :

حرارة إحتراق المركب أو العنصر هي المحتوي الحراري عندما يحترق مول واحد منهما احتراقاً كاملاً في وجود الأكسجين عند ثبات الضغط مثال ذلك :

a) $C_6H_{6(L)} + 7½\ O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)}$ $\Delta H^0 = -781$ كيلو سعر

b) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H^0 = -393.3$ كيلو جول

c) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H^0 = -850$ كيلو جول

d) $C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\Delta H^0 = -136$ كيلو جول

ولحرارة الإحتراق أهمية كبيرة جداً في تقدير القيمة الحرارية للوقود والأغذية . لأنها تعتبر مقياس لجودة نوع الوقود .

اختلاف حرارة التفاعل بدرجة الحرارة :

تختلف حرارة التفاعل باختلاف درجة الحرارة ، كما نعلم أن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت تساوي الفرق بين حرارة المواد الناتجة وحرارة المواد المتفاعلة أي أن :

$\Delta H = H$ (النواتج) $- H$ (المتفاعلات)

وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نجد أن :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = \left(\frac{dH_P}{dT}\right)_P - \left(\frac{dH_r}{dT}\right)_P$$

ومن المعلوم أن السعة الحرارية تحت ضغط ثابت هي :

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = C_P$$

أي أن :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = Cp_{(Prod)} - Cp_{(rect)} = \Delta C_P$$

وهذه المعادلة تبين معدل تغير حرارة التفاعل مع تغير درجة الحرارة بواسطة السعة الحرارية للمواد الناتجة والمواد الناتجة والمواد المتفاعلة . وتسمي معادلة كير شوف . وبإجراء تكامل لمعادلة كير شوف بين درجتي حرارة T_1 , T_2 نجد أن :

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} (d\,\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp.dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1)$$

كما يمكن إيجاد تغير حرارة التفاعل بتغير درجة حرارة التفاعل تحت حجم ثابت أي أن :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث E_1 , E_2 هي الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة والناتجة وعند إجراء تفاضل للمعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الحجم نجد أن :

$$\left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dE_1}{dT}\right)_V$$

ونحن نعلم أن السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي :

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_V = C_V$$

أي أن :

$$\left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_V = Cv_{(Prod)} - Cv_{(rect)} = \Delta C_V$$

$$\therefore \int_{E_1}^{E_2} (d\,\Delta E) \int_{T_1}^{T_2} = \Delta C_V.dT$$

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta C_V\,(T_2 - T_1)$$

مثال 7 : إذا علمت أن حرارة التفاعل عند **27**°م هي – **22.1** سعر للتفاعل التالي :

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} CL \longrightarrow HCL$$

إحسب حرارة التفاعل عند 77°م إذا كانت السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للهيدروجين هي 6.82 وللكلورهي 7.7 ولكلوريد الهيدروجين هي **6.8** سعر ؟

الحل :

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} CL \longrightarrow HCL \qquad \Delta H = -22.1$$ سعر

$$\Delta Cp = Cp_{(\text{النواتج})} - Cp_{(\text{المتفاعلات})}$$

$$\Delta Cp = 6.8 - \{½(6.82) + ½(7.71)\} = -0.46$$

بالتعويض في معادلة كير شوف

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta Cp\,(T_2 - T_1)$$

$$= -22.1 + (-0.46 \times 50) = +45.1$$ سعر

مثال 8 :

إذا كانت حرارة التفاعل عند 50°م . إذا كانت السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للنيتروجين هي **6.8** وللهيدروجين هي **6.77** وللنشادر هي **8.86** سعر .

الحل :

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

$$\Delta Cp = Cp_{(\text{النواتج})} - Cp_{(\text{المتفاعلات})}$$

$$\Delta Cp = (2 \times 8.86) - [6.8 + 3\,(6.77)]$$

$$= -9.39$$ كيلو سعر

بالتعويض في معادلة كير شوف بالقيم السابقة :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta Cp\,(T_2 - T_1)$$

$$= -21.976 + [23 \times (-9.39)]$$

$$= -237.946$$ كيلو سعر

قانون هيس

ينص قانون علي أن " حرارة التفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات التي يتم بهـا

التفاعل أي علي خطوة واحدة أو عدة خطوات ولتوضيح ذلك نفرض أن التفاعـــل التالي :

$$\boxed{A} \longrightarrow \boxed{B} + \Delta H_1$$

حيث ΔH_1 كمية التغير في المحتوي الحراري عند حدوث التفاعل علي خطوة واحدة ولكن يمكن أن يحدث هذا التفاعل كما يلي :

$$\boxed{A} \longrightarrow C + \Delta H_2$$

$$C \longrightarrow D + \Delta H_3$$

$$D \longrightarrow \boxed{B} + \Delta H_4$$

ويكون التغير في المحتوي الحراري الكلي لتحول A اليB علـــي عـــدة خطـــوات يساوي :

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

وطبقاً لقانون هيس نجد أن

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

ولتوضيح ذلك عملياً نأخذ تحضير محلول مخفف من كلوريد الأمونيوم مـــن تفاعـــل الأمونيا وكلوريد الهيدروجين بطريقتين :

الطريقة الأولي :

i) $NH_{3(g)} + HCL_{(g)} \longrightarrow NH_4CL_{(g)}$ $\Delta H_1 = X$ كيلو سعر

ii) $NH_4CL_{(g)} + aq_{(aq)} \longrightarrow NH_4CL_{(aq)}$ $\Delta H_2 = Y$ كيلو سعر

الطريقة الثانية :

i) $NH_{3(g)} + aq \longrightarrow NH_{3(aq)}$ $\Delta H_3 = Z$ كيلو سعر

$$ii)\ HCL_{(g)} + aq \longrightarrow HCL_{(aq)} \qquad \Delta H_4 = r$$ كيلو سعر

$$iii)\ NH_{3(aq)} + HCL_{(aq)} \longrightarrow NH_4CL_{(aq)} \qquad \Delta H_5 = S$$ كيلو سعر

حسب قانون هيس وجد أن :

$$X + Y + = Z + r + S$$

أي أن المجموع الجبري للتغير الحراري علي خطوتين يساوي تماماً المجموع الجبري للتغير الحراري علي ثلاث خطوات .

والمثال التالي لتوضيح قانون هيس عملياً هو عملية احتراق الميثان :

الطريقة الأولي :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H = -890$$ كيلو جول

الطريقة الثانية :

$$i)\ CH_{4(g)} \longrightarrow C_{(S)} + 2H_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = +74.8$$ كيلو جول

$$ii)\ C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_2 = -393.5$$ كيلو جول

$$iii)\ 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H_3 = -571.3$$ كيلو جول

بجمع المعادلات الثلاث وكذلك قيم ΔH

$$CH_{4(g)} + C_{(S)} + O_{2(g)} + 2H_{2(g)} + O_{2(g)} = C_{(S)} + 2H_{2(g)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$$

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H'' = -890$$ كيلو جول

ونلاحظ أن التغير في المحتوي الحراري في الطريقة الأولي التي تمت علي خطوة واحدة يساوي تماماً الطريقة الثانية علي ثلاث خطوات ويساوي 890- كيلو جول .

مثال 9 :

إذا كانت حرارة احتراق الكحول الايثلي تساوي 330- كيلو سعر فاحسب حرارة تكوين الكحول الايثلي كما في المعادلة :

$$2C + 3H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow C_2H_5OH \qquad \Delta H = ?$$

إذا علمت أن حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون هي 94.6 – كيلو سعر وحرارة تكوين الماء هي 68.5 - كيلو سعر مستعيناً بالمعادلات الآتية :

i) $C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -330$ كيلو سعر

ii) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94.3$ كيلو سعر

iii) $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \quad \Delta H = -68.5$ كيلو سعر

<u>الحل :</u>

بضرب المعادلة الثانية والثالثة في (3) ثم جمعهما نجد أن :

$$2C + 3H_2 + 7\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = 394.1$$ كيلو سعر

وبطرح المعادلة الأولي من المعادلة السابقة نجد أن :

$$2C + 3H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_5OH \qquad \Delta H = 64.1$$ كيلو سعر

حرارة تكوين الكحول الإيثلي يساوي 64.1 كيلو سعر

<u>مثال 10 :</u>

أوجد قيمة التغير في المحتوي الحراري للتفاعل الآتي

$$2C_{(S)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} \qquad \Delta H = ?$$

مستعيناً بالمعادلات الآتية :

i) $C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94$ كيلو سعر

$$ii)\ H_{2(g)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad \Delta H = -63.3$$ كيلو سعر

$$iii)\ C_2 H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H = -342$$ كيلو سعر

الحل :

بضرب كل من المعادلة الأولي والثانية في **(2)** :

$$2C_{(S)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -2\times 94$$ كيلو سعر

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H = -2\times 68.3$$ كيلو سعر

بالجمع نجد أن

$$2C_{(S)} + 2H_{2(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H = -324.6$$ كيلو سعر

بقلب المعادلة الثالثة في المعطيات نجد أن :

$$2CO_2 + 2H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2 H_{4(g)} + 3O_2 \qquad \Delta H = 342$$ كيلو سعر

وبالطرح نحصل علي

$$2C_{(S)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_2 H_{4(g)} \qquad \Delta H = 17.4$$ كيلو سعر

" أمثلة محلولة "

مثال 1:- أوجد حرارة التفاعل التالي عند حجم ثابت إذا تم عند عند **298 K** وعند ثبوت الضغط والتفاعل هو :

$$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(L)}$$

علماً بأن التغير في المحتوي الحراري القياسي ΔH^0 يساوي $-2200\ KJ\ mol^{-1}$

الحل :

يمكن التعبير عن كمية الحرارة كما يلي :

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + P\Delta V$$

حيث ΔH^0 ، ΔE^0 عبارة عن حرارتي التفاعل عند حجم ثابت وضغط ثابت .
وبفرض أن الغازات الموجودة في التفاعل غازات مثالية .

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 3 - (5+1) = -3$$

وعلي ذلك فإن ΔE^0 يمكن الحصول عليها من العادلة التالية :

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 + \Delta nRT$$

$$-2200 \times 10^{-3} = \Delta E^0 + (-3) \times 8.314 \times 298$$

$$\Delta E^0 = -2196\ KJ\ mol^{-1}$$

مثال 2 :- إذا علمت أن حرارة تكوين الميثان ، ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء هي كما يلي $-76.24KJ\ mol^{-1}$ & $-394.8KJ\ mol^{-1}$ & $-241.61KJ\ mol^{-1}$.
فإحسب

ΔH^0 المتكونة من إحتراق متر مكعب من غاز الميثان عند درجة حرارة **273.16K** وضغط واحد جو . حسب المعادلة التالية :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$$

الحل :

بناءاً علي قانون هيس فإن حرارة الإحتراق القياسية هي مجموع حرارة التكوين القياسية للمواد الناتجة ناقص مجموع حرارة التكوين القياسية للمواد المتفاعلة أي أن

$$\Delta H^0 = 2\,(\Delta H^0_f)_{H_2O} + (\Delta H^0_f)_{CO_2} - (\Delta H^0_f)_{CH_4}$$

$$= 2\times(-241.61) + (-394.8) - (-76.24)$$

$$= -2 \times 241.61 - 394.8 + 76.24$$

$$= -801.78\ KJ\ mol^{-1}$$

ولما كان المتر المكعب الواحد من غاز الميثان يحتوي علي **1000/22.4** مول . فإن حرارة الإحتراق القياسية للمتر المكعب الواحد لهذا الغاز تصبح :

$$(1000/22.4) \times 801.78 = 35.79\ KJ\ mol^{-1}$$

مثال3 : - إذا كانت حرارة التكوين الرئيسية لغاز الأمونيا عند **298 K** تساوي $-46\ KJ\ mol^{-1}$ ، وحرارة التكوين الرئيسية لغاز فلوريد الهيدروجين عند **298 K** تساوي $-271\ KJ\ mol^{-1}$ فإحسب مقدار التغير في المحتوي الحراري القياسي ΔH للتفاعل التالي :

$$2NH_{3(g)} + 3F_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} = 6HF_{(g)}$$

<u>الحل :</u>

التغير في المحتوى الحراري القياسي = مجموع حرارة التكوين للمــواد الناتجــة – مجموع حرارة التكوين للمواد الداخلة .

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0{}_f \text{ (products) } . \sum \Delta H^0{}_f \text{ (reactants)}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0{}_{f(N2)} + 6\ \Delta H^0{}_{f(HF)} - 2\ \Delta H^0{}_{f(NH3)} - \Delta H^0{}_{f(F_2)}$$

$$\Delta H^0(\ 298K\ ) = 0 + 6 \times (-271) -2\ (-46) -3 \times 0$$

$$\Delta H^0(\ 298K\ ) = -1554\ KJ\ mol^{-1}$$

<u>مثال 4 :–</u> المعادلات الآتية تمت عند 298.1K . أوجد منها مقدار حرارة التكوين لحامض النيتروز المائي وذلك عند ثبوت الضغط وعند ثبوت الحجم :

1- $NH_4NO_{2(S)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(L)}$ $\quad \Delta H = -300.4\ KJ$

2- $2H_2O_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(L)}$ $\quad \Delta H = -569.2\ KJ$

3- $N_{2(g)} + 3H_{2\ (g)} + aq \longrightarrow 2NH_{3(aq)}$ $\quad \Delta H = -170.8\ KJ$

4- $NH_{3(aq)} + HNO_{2(aq)} \longrightarrow NH_4NO_{2(aq)}$ $\quad \Delta H = -38.08\ KJ$

5- $NH_4NO_{2(S)} + aq \longrightarrow NH_4NO_{2(aq)}$ $\quad \Delta H = +19.88\ KJ$

<u>الحل :</u>

عند جمع المعادلة 2 مع المعادلة 5 ونطرح منهما مجموع المعــادلتين 1 و 4 ثــم حاصل قسمة المعادلة 3 علي 2 لنحصل علي معادلة التفاعل المطلوب وهي :

$6 - \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} N_{2(g)} + O_{2(g)} + aq = HNO_{2(aq)}$.

$$\Delta H = -569.2 + 19.88 - (-300.4 - 30.08 - \frac{170.8}{2})$$

$$= -569.2 + 19.88 + 423.88 = -125.44 \text{ KJ mol}^{-1}$$

ثانياً عند ثبوت الضغط والحجم علي التوالي يمكن ايجاد ΔE من المعادلة :

$$\Delta H + \Delta E + P \Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

$$-152.44 \times 10^3 = \Delta E + 0 - (\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 0) \, 8.314 \times 298.16 .$$

$$\Delta E = -125.44 \times 10^3 + 4957.8 = -120.48 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 5 :- من التفاعل التالي

$$4C_2H_5CL_{(g)} + 13O_{(g)} \longrightarrow 2CL_{2(g)} + 8CO_{2(g)} \; 10H_2O_{(g)}$$

نجد أن كلوريد الإيثيل يحترق وينتج عن ذلك كمية من الحرارة مقدارها **5139.73KJ** فإذا علمت أن حرارة إحتراق غاز الإيثان هي **1425.38KJ-** لكل مول . وحرارة تكوين غاز كلوريد الهيدروجين تساوي **87.78KJ-** لكل مول . وحرارة تكوين بخار الماء تساوي **241.6KJ** لكل مول . فإحسب قيمة ΔH عند **398K** إذا كانت ΔC_P تساوي -41.8 JK^{-1}

الحل :

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{398} + \Delta C_P \times \Delta T$$

$$\Delta H_{398} = -5139.73 + (10 \times 100) / 1000$$

$$= -5140.73 \text{ KJ} .$$

مثال 6 : – إحسب حرارة التكوين للبنزين من الإستيلين عند $25C^{o}$ طبقاً للمعادلة التالية :

$3C_2H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(L)}$. إذا علمت أن حرارة الإحتراق 2 مول من البنزين والإستيلين هي 1580.700- و620.100 سعر علي الترتيب .

الحل :

يمكن كتابة معادلة إحتراق كل من البنزين والإستيلين كما بالمعادلتين :

$$1\text{- } C_6H_{6(L)} + 7\tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} \quad - 795.35 \text{ K.cal.}$$

$$2\text{- } C_2H_{2(g)} + 2\tfrac{1}{2}\, O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(L)} \quad - 31.05 \text{ K.cal.}$$

بضرب المعادلة 2 في 3 نحصل علي :

$$3\text{- } 3C_2H_{2(g)} + 7\tfrac{1}{2}\, O_2 \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} \quad - 930.15 \text{ K.cal.}$$

وبطرح المعادلة 3 من المعادلة 1 نحصل علي :

$$4\text{- } 3C_2H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(L)} \quad - 134.8 \text{ K.cal.}$$

مثال 7 :– إحسب حرارة تكوين الميثان من عناصرة إذا علمت أن حرارة إحتراق كل من الميثان والهيدروجين والكربون تساوي 211.93 & 136.42 & 96.9 كيلو سعر علي التوالي كما بالمعادلات الآتية :

$$1\text{- } CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + 211.93 \text{ K.cal}$$

$$2\text{- } 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + 136.42 \text{ K.cal}$$

$$3\text{- } C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 96.9 \text{ K.cal}$$

الحل :

يتكون الميثان من الكربون والهيدروجين كما يلي :

$$4-\ C_{(S)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + Q$$

ولإيجاد كمية الحرارة الناتجة من تكوين الميثان نجمع المعادلة 2 و 3 نحصل علي :

$$5-\ 2H_{2(g)} + C_{(S)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} + 233.38\ K.cal$$

وبطرح المعادلة 1 من المعادلة 5 نحصل علي :

$$6-\ 2H_{2(g)} + C_{(S)} - CH_{4(g)} \longrightarrow 21.45\ K.cal$$

ومن هذه المعادلة نستنتج أن :

$$2H_{2(g)} + C_{(S)} \longrightarrow CH_{4(g)} + 21.45\ K.cal$$

أي أن حرارة تكوين الميثان تساوي 21.45 كيلو سعر .

مثال 8:- إحسب حرارة تكوين أكسيد النيتروز N_2O من المعادلة :

$$C_{(S)} + 2N_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2N_{2(g)} + 133\ K.cal.$$

علماً بأن حرارة تكوين غاز ثاني أوكسيد الكربون تساوي 94 كيلو سعر/ مول .

الحل :

$$1-\ 2N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)} + Q\ K.cal$$

$$2-\ C_{(S)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 94.\ K.cal$$

وبجمع الحرارة الناتجة من المعادلتين نحصل علي التغير الكلي للتفاعل :

Q K.cal + 94 K.cal = 133 K .cal

ومن هذا نستنتج أن **Q = 39 K. cal .** وهذه الكمية تتكون من 2 مول من أكسيد النيتروز . وعلي ذلك فإن حرارة تكون أكسيد النيتروز = **-19.5=-39/2** كيلو سعر.

" الاسئلة "

1-عرف ما يلي :

أ- حرارة التكوين		ب- حرارة التخفيف

ج- حرارة التعادل		د- حرارة تكوين الأيونات في المحلول

هـ- حرارة الإحتراق

2- أستنتج مع الشرح معادلة كيرشوف بين درجتي حرارة T_2 , T_1

3- أذكر قانون هيس مع ذكر أمثلة عليه .

4- إذا كانت حرارة الإحتراق لغاز أول أكسيد الكربون عند **300K** تساوي $284.3 KJ.mol^{-1}$ فما هي حرارة الإحتراق لهذا الغاز عند **600K** . إذا علمت أن السعة الحرارية لكل من أول أكسيد الكربون والأكسجين وثاني أكسيد الكربون محسوبة جميعها بالوحدات $JK^{-1}\ mol^{-1}$ طبقاً للمعادلات :

$$Cp\ (CO) = 27.2 + 0.0042\ T$$

$$Cp\ (O_2) = 27.2 + 0.0042\ T$$

$$Cp\ (CO_2) = 29.29 + 0.0297\ T - 7.78 \times 10^{-6}\ T^2$$

حيث **T** هي درجة الحرارة المطلقة

5- إحسب مقدار التغير في المحتوي الحراري للتفاعل التالي :

$$SO_2CL_2 + 2H_2O + aq \longrightarrow H_2SO_{4(aq)} + 2HCL_{(aq)}$$

إذا علمت أن قيمة ΔH لكل من $H_2O , H_2SO_{4(aq)} , HCL_{(aq)} , SO_2CL_2$ هي كما يلي بالكيلو جول لكل مول : **-375.7 & -164.4 & -878.6 & -286.2** علي الترتيب .

6- إحسب قيمة التغير الحراري الناتج عند إحتراق غاز الميثان طبقاً للمعادلة :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

إذا علمت أن حرارة تكوين كل من ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء والميثان هـــي **94**كيلوسعر/ مول & **57.8** كيلو سعر / مول &**17.9** كيلو سعر علي الترتيب .

7- إحسب كمية الحرارة الناتجة عند تحضير **300** جم من حمض الميثاسفوريك من أندريد حمض الفوسفوريك P_2O_5 إذا علمت أن حرارة تكوين كل من أندريد حمـــض الفوسفوريك وحمض الميثافوسفوريك والماء هي **360** كيلو سعر/ مـــول &**221.15** كيلو سعر/ مول & **68.3** كيلو سعر/ مول علي التوالي .

الباب الرابع
الكيمياء الحركية

الباب الرابع

" الكيمياء الحركية "

Chemical Kinetics

مقدمـــــة :

الكيمياء الحركية :-

هي فرع من الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المــؤثرة علي السرعة ، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل ، وتوضيح سرعة التفاعــل بدلالة ميكانيكية التفاعل ، والحركية الكيميائية مكملة للديناميكية الحرارية في اعطــاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام الي حالة اتزان ، وكذلك الآليــة التي يتحول بها النظام من مواد متفاعلة الي نواتج .

والنظام المستخدم لدراسة الحركية الكيميائية يكون فــي الغالــب نظــام مغلــق ، لإمكانية الحفاظ فيه علي مواد التفاعل ، ولا تطرأ اية زيادة أو نقصــان فــي المــواد المتفاعلة لأسباب لا تتعلق بالتفاعل الكيميائي ، فالمواد المتفاعلة في الحالة السائلة داخل اناء التفاعل تمثل نظاماً مغلقاً ، كما أن المواد الغازية المتفاعلة في وعاء له حجم ثابت ايضاً نظــام مغلق ، إذ أن التغيــر الوحيــد في تراكيــز المواد المتفــاعلة يحــــدث من جراء التفاعل الذي يحدث بينها .أما النظام المفتوح أو ما يسمي بنظـــام الانســياب **Flow System** فان هناك تدفقاً مستمراً للمواد المتفاعلة ، وأن جزءاً من هذه المواد يترك اناء التفاعل مع نواتج التفاعل ، تمرر المواد المتفاعلة بسرعة معينة في أنبوبــه ساخنه أو مفاعل يضم عامل مساعد ، ويحدث عنده التفاعل الكيميائي بــين المــواد ، ويبقي جزء من المواد بحالة غير متفاعلة ، وهذا الجزء غير المتفاعــل يتــرك انــاء التفاعل (المفاعل) ، وأن نواتج التفاعل لا تبقي داخل المفاعل بل تتركه بسرعة معينة ومعها المواد المتفاعلة .والنظام المغلق **Closed System** أكثر شيوعاً في المعامــل العلمية من النظام المفتوح كما وأن فائدته أكثر لأغراض القياسات الدقيقــة للســرعة ، وللتفسيرات النظرية التي تبني علي النتائج المستخلصة .

The Reaction Rate سرعـــة التفاعــل

يتغير تركيز المواد المتفاعلة في درجة حرارة معينة بمرور الزمن أثناء التفاعــل الكيميائي ، وأن مقدار التغير الذي يحدث في التركيز في وحده الــزمن هـو مقيــاس لسرعة التفاعل .

وقد تقاس السرعة بدلالة التغير الذي يحدث في تركيز ناتج التفاعل الكيميائي في وحدة الزمن . وتوضح اشارة سالبة أو موجبة الي يسار المقدار المعبر عن سرعة التفاعــل للتمييز فيما اذا كانت المادة المتفاعلة هي التي تعبر عن السرعة ، أم أن التعبيــر يــتم بدلالة زيادة تركيز المادة الناتجة .

ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل التالي :

$$aA + bB = gG + hH$$

أي أن السرعة بالنسبة لهذا التفاعل هي :

$$\frac{1}{a}\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \frac{1}{b}\left(-\frac{d[B]}{dt}\right) = \frac{1}{g}\left(\frac{d[G]}{dt}\right) = \frac{1}{h}\left(\frac{d[H]}{dt}\right)$$

اذ يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالطرق المختلفة الآتية :

مواد متفاعلة:
- $-d[A]/dt$ بدلالة نقص تركيز المادة **A** مع الزمن
- أو $-d[B]/dt$ بدلالة نقص تركيز المادة **B** مع الزمن

مواد ناتجة:
- أو $+d[G]/dt$ بدلالة زيادة تركيز المادة **G** مع الزمن
- أو $+d[H]/dt$ بدلالة زيادة تركيز المادة **H** مع الزمن

ونظراً لاعتماد سرعة التفاعل علي درجة الحرارة . فانه لابد من تثبيت درجة الحرارة عند تعيين سرعة التفاعل . حيث أن معادلة سرعة التفاعل تستند علي ثبــوت درجــة الحرارة .

* ويمكن استخدام أي من التعابير الرياضية لتمثيل سرعة التفاعل السابق ، وتعبــر **t** عن الزمن ، **[ ]** عن التركيز . أما استخدام المشتقة فانه ينجم من التغيرات المستمرة

التي تحدث في التركيز مع الزمن . كما وأن استخدام التركيز ، بدلاً من كمية المادة ، للتعبير عن التركيز يجعل السرعة من الخواص التي لا تعتمـــد علـــي حجـــم النظـــام المستعمل .

وعندما يراد تحديد القيمة العددية لسرعة التفاعل ، يدخل عدد المولات التـــي تشـــملها معادلة التفاعل في حساب السرعة ، مثال ذلك : $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ولذا فان القيمة العددية للسرعة هي :

$$½\, d [H_2] / dt = d [O_2] / dt$$

* واذا كانت **x** تعبر عن تركيز المتفاعل أو الناتج ، خلال الزمن **t** ، فـــإن **dx / dt** تعبر عن السرعة ، ويمكن استخدام متغيرات أخري مثل الضغط أو الحجم أو زاويـــة الدوران بدلاً من التركيز في حساب السرعة ، علي اعتبار أن هذة المتغيرات تـــرتبط مباشرة وبصورة طردية بالتركيز .

* ويمكن استخدام الرمز **c** للدلالة علي التركيز بدلاً من القوسين [ ] ، فيكون التعبير الرياضي عن سرعة التفاعل : **A + B = AB** كما يلي :

$- d [A] / dt$ أو $- dC_A / dt$ حيث C_A هو تركيز المادة **A** فـــي الزمـــن **t**

أو $- d [B] / dt$ أو $- dC_B / dt$ حيث C_B هو تركيز المـــادة **B** فـــي الزمـــن

أو $d [AB] / dt$ أو $+ dC_{AB} / dt$ حيث C_{AB} هو تركيز المادة **AB** عند الزمن

* وعند استخدام **a** مول في اللتر من المادة المتفاعلة **A** أو **b** مول في اللتر من المادة المتفاعلة **B** ، يتكون **x** مول في اللتر من ناتج التفاعل **AB** خلال الزمن **t** ، ويصـــبح تركيز المادتين المتفاعلتين عند الزمن **t** مساوياً ل (**a-x**) و (**b-x**) مول في اللتـــر علي التوالي . ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة كما يلي :

$$- d (a-x) / dt \quad \text{أو} \quad - dC_A / dt \quad \text{أو} \quad - d [A] / dt$$

$- d (b-x) / dt$ أو $- dC_B / dt$ أو $- d [B] / dt$ أو

dx / dt أو $+ dC_{AB} / dt$ أو $+ d [AB] / dt$ أو

رتبة التفاعل Order of the reaction

تعرف رتبة التفاعل الكيميائي بأنها " مجموع الأسس التي ترفع اليها تركيزات المواد المتفاعلة في معادلة السرعة ، أو عدد الجزيئات أو الذرات التي تعتمد علي تركيزها سرعة التفاعل ، أي إذا عبرنا عن سرعة تفاعل كيميائي كما يلي :

$$- dC_1 / dt = KC_1^{n1} C_2^{n2} C_3^{n3}$$

حيث C_3 , C_2 , C_1 التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة ، $- dC_1 / dt$ سرعة التفاعل بدلالة تناقص تركيز إحدي المواد المتفاعلة مع الزمن . وتكون رتبة التفاعل (n) كما في المعادلة :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

وغالباً ما يبقي تركيز إحدي المواد المتفاعلة ثابتاً أثناء التفاعل أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم الثابت . يتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في ثابت سرعة التفاعل k ويقال للتفاعل عندئذ بأنه أنتحل مرتبة كاذبة n (Pseudo – n th order) ومثال ذلك تحول سكر القصب بفعل عوامل حفازه كلأحماض القوية ، حيث يعبر عن سرعة التفاعل كما يلي :

$$- d [S] / dt = k [S] [H_2O] [H +]$$

حيث [S] تعبر عن تركيز سكر القصب و [H +] تركيز الحامض الذي يعمل كعامل حافز أما [H_2O] فيعبر عن تركيز الوسط الذي يجري فيه التفاعل . وكما هو مبين في معادلة السرعة نجد التفاعل من الرتبة الثالثة . لأن حاصل جمع أسس التراكيز هو ثلاثة . الا أن [H +] كعامل حافز يبقي ثابتاً ، وكذلك [H_2O] يظل ثابتاً لقلة ما يعانيه من تغير نتيجة التفاعل ولذا فان التفاعل منتحل الرتبة الأولي .

(Pseudo – First Order) والأسس التي يعبر بها عن الرتبة تكون عادةً أعـــداداً صحيحة موجبة ، وقد تكون أحياناً أعداداً كسرية أو تكون أعداداً سالبة ، ويعتمد هـــذا علي مدي تعقد التفاعل .

جزيئية التفاعل Molecularity

تعرف جزئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعـــل . أي أن رتبة التفاعل تتشابة مع جزيئيته . فالتفاعل الثنائي الجزيئية يكون عـــادة مـــن الرتبة الثانية ، والتفاعل الثلاثي الجزيئية يكون من الرتبة الثالثة ولكـــن عكـــس هـــذة المفاهيم لا يكون في الغالب صحيح . وبما أن رتبة التفاعل يمكـــن أن تختلـــف عـــن جزيئيتة فانه يجب التمييز بينهما ، وعلي هذا فان التفاعلات تسمي أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية ، اذا كان عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هو جزيء واحد أو أثنـــين علي التوالي . اما رتبة التفاعل فتطلق علي العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المـــواد المتفاعلة .

ثابت السرعة النوعي Specific Rate Constant

يسمي **k** في العلاقات السابقة بثبـــات الســـرعة **Rate Constant** ، أو ثابـــت السرعة النوعي ، وتعتمد وحداته علي وحدات العلاقة التالية :

$$[\text{ cons }]^{(1-n)} \; [\text{ time }]^{-1}$$

حيث **[conc.]** يعبر عن التركيز و **[time]** عن الزمن . والوحدات التي يعبر عن التركيز تكون عادة المول في اللتر ، المول في المتر المكعب أو السنتمتر المكعـــب أو عدد الجزيئات في المتر المكعب ، أما وحدات الزمن فهي الثانية والدقيقة والســـاعة .

* وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولي . فان وحدة ثابت السرعة تعتمد عندئذ علي :

$$[\text{ conc. }]^{(1-1)} \quad [\text{ time }]^{-1} \quad = [\text{ time }]^{-1}$$

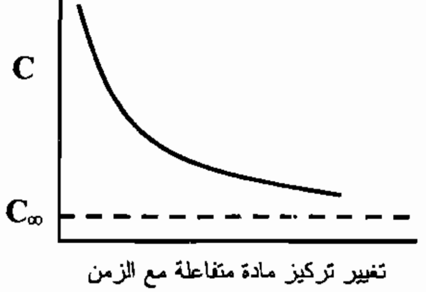
يتضح أن وحدة **k** هي مقلوب وحدة الزمن . ولا تدخل وحدة التركيز في وحدة ثابـــت السرعة .

• أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية فإن وحدة ثابت السرعة **K** تعتمد علي :

$$[\text{ conc. }]^{(1-2)} \quad [\text{ time }]^{-1} \quad = [\text{ conc. }]^{(-1)} \quad [\text{ time }]^{-1}$$

وبذلك فإنها تعتمد علي مقلوب وحدتي التركيز والزمن .

• وتتغير سرعة التفاعل عادةً مع الزمن ، وعند تقدير السرعة في زمن معين فإنه يفضل الإستعانة بالعلاقة البيانية التي تربط المادة المتفاعلة بالزمن كما بالشكل (1) . يلاحظ في الشكل أن التركيز الابتدائي عند الزمن صفر هو C_o ويقل التركيز تدريجياً مع الزمن مقترباً من قيمة متوازنة قريبة من الصفر نرمز لها C_∞ . ونحصل علي السرعة عند أي زمن من إيجاد ميل المنحني بالشكل (1) .



تغيير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن
شكل (1)

• وللتعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي باستخدام علاقة رياضية فإننا نستخدم الصيغة المبسطة التالية :

$$-dC/dt = kC^n \quad ..... \quad (1)$$

حيث C هو تركيز المادة المتفاعلة ، و **n** رتبة التفاعل ، وعند إيجاد قيمة ثابت السرعة يؤخذ تكامل المعادلة (1) بإعتبار C_O هو التركيز عند الزمن صفر ، و **C** التركيز بعد مرور **t** من الزمن علي حدوث التفاعل :

$$-dC/C^n = k\ dt \quad ..... \quad (2)$$

$$-\int_{C_o}^{c} dC/C^n = k\int_{o}^{t} dt \quad ..... \quad (3)$$

• بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولي ، تكون **n = 1**

تصبح المعادلة (3) كما يلي :

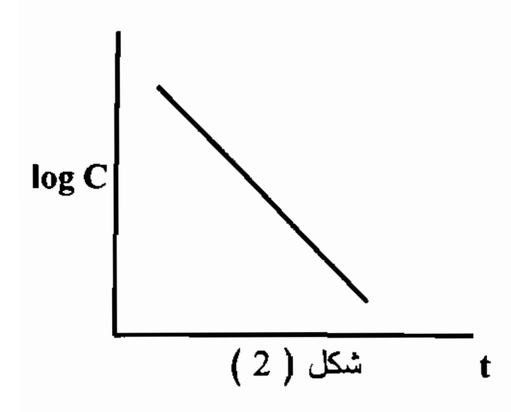
$$\ln (C_o / C) = kt \quad ..... \quad (4)$$

$$\ln C = \ln C_o - kt \quad ..... \quad (5)$$

أو أن

$$C = C_O e^{-kt} \quad ..... \quad (6)$$

* وعند رسم العلاقة بين log C مقابل الزمن كما في الشكل (2) نجد أن ميـــل المستقيم الناتج يســـاوي $-k / 2.303$ ومنه يمكن حساب قيمة ثابـــت السرعـــة النوعي .

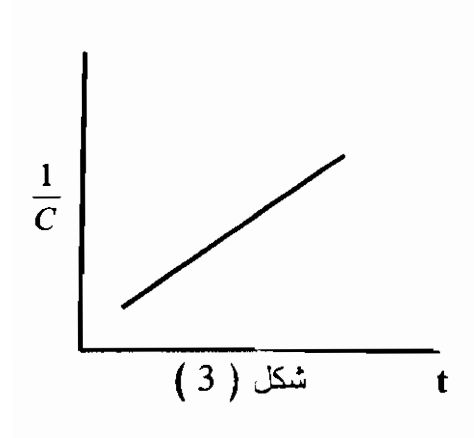


شكل (2)

بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية ، تكون $n = 2$ وتكامل المعادلة (3) يؤدي الي :

$$1 / C - 1 / C_O = kt \quad ..... \quad (7)$$

والعلاقة الناتجة من رسم قيم $1 / C$ مقابل الزمن كما في شكل (3) لابد أن تكـــون خطية في تفاعل الرتبة الثانية ويكون ميل الخط المستقيم مساوياً 1. ويمكن حساب قيم متعددة لثابت السرعة k عند التعويض في المعادلة (7) بقيم C وقيم t المقابلة لها . وعند ذلك لابد أن تكون قيم t المحسوبـــة متشابهة أو متقاربة إلي حد كبير .



شكل (3)

تفاعلات الرتبة صفر Zero – order Reactions

هي التفاعلات التي لا تعتمد فيها السرعة علي تركيز المواد المتفاعلة ، ومن أمثلتها تحلل يوديد الأيدروجين علي سطح كل من الذهب والموليبدنيوم عند تحلل الأمونيا كما يلي :

$$2\ HI \xrightarrow{Au} H_2 + I_2$$

$$2\ NH_3 \xrightarrow{Mo} N_2 + 3H_2$$

وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح العامل الحافز والذي يحدث عليه التفاعل يتغطي تماماً بالجزيئات المتفاعلة ، وعلي هذا فإن الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أي تأثير علي كمية المادة المتفاعلة علي السطح أي أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر علي السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر ، وبالنسبة لمادة متفاعلة **A** تكون معادلة التفاعل :

$$-dC_A / dt = kC_A^{O} = k$$

وتفاعلات الرتبة صفر يلاحظ أن تركيز المادة المتفاعلة ثابتة بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة الناتج كما يلي

$$dx / dt = k$$

تفاعلات الرتبة الأولي First order Reactions

نفرض أن التفاعل هو : $A \longrightarrow B$ ، وتتناسب سرعة التفاعل **dx / dt** مع تركيز المادة المتفاعلة **A** ، والذي يبلغ (**a-x**) في الزمن **t** ، علي إعتبار **a** = التركيز المبدئي للمادة المتفاعلة وقبل بدء التفاعل ، وبإستخدام المعادلة :

$$dx / dt = k (a-x)^n \qquad ..... \qquad (1)$$

وبالنسبة لتفاعل الرتبة الأولي نحصل علي :

$$dx / dt = k (a-x) \qquad ..... \qquad (2)$$

وينتج من تكامل هذه المعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad ..... \qquad (3)$$

أو أن

$$\mathbf{k} = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

وعند إستخدام C_O بدلاً من a , C بدلاً من (a-x) تكون المعادلة :

$$\mathbf{k} = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_o}{C} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

وبإستخدام التركيز $a\text{-}x_1$ في الزمن t_1 و $a\text{-}x_2$ في الزمن t_2 تتحول المعادلة الي

$$\mathbf{k} = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

* وبفرض أن $t\frac{1}{2}$ تعبر عن الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أي عندما يختـزل التركيز الي النصف ، فإن المقدار (a-x) في الـزمن $t\ \frac{1}{2}$ يسـاوي $\frac{a}{2}$ وتتحـول معادلة الرتبة الأولي إلي :

$$t\ \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a/2} \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

$$t\ \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log 2 \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

$$t\ \frac{1}{2} = \frac{0.693}{k} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

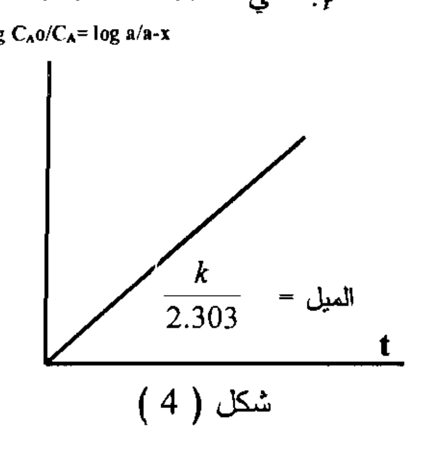
* يسمي المقدار $t\frac{1}{2}$ بعمر النصف ، وهو الزمن اللازم لتفاعل نصـف المـادة ، أو الزمن اللازم لاختزال تركيز المادة المتفاعلة الي النصف ، ويلاحـظ مـن المعادلـة الأخيرة أنه في حالة تفاعلات الرتبة الأولي فإن عمر النصف لا يعتمد علـي تركيـز المادة المتفاعلة .

* ويستدل علي كون تفاعل ما من الرتبة الأولي بالوسائل الآتية :

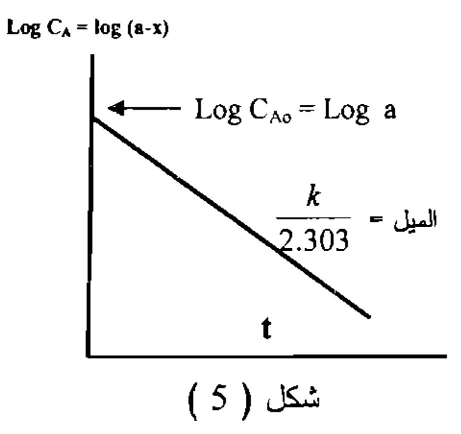
(أ) ثبوت قيم **k** عند تعويض قيم مختلفة للتركيز (a-x) وما يقابلهـا من الزمن في المعادلة رقم (4) . شكل (4) ، (5) .

(ب) تكون علاقة قيم t بالقيم المختلفة لـــ log a/a-x أو log (a-x) خطيــة وتساعد هذه العلاقة الخطية علي الحصول علي قيمة ثابت السرعة النوعي k وذلك من ميل المستقيم الناتج .

(جـ) يكون عمر النصف للتفاعل ($t\frac{1}{2}$) مقدار ثابتــاً بغض النظر عن التركيز الإبتدائي للمادة المتفاعلة .



شكل (4)



شكل (5)

• أمثلة تفاعلات الرتبة الأولي :

(1) تحلل خلال الميثيل

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3OH$$

(2) تحلل سكر القصب

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

(3) تحلل كلوريد بنزين الدايزونيوم

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + HCl + N_2$$

(4) التحلل الحراري للأزوايزوبربان

$$(CH_3)_2CHN = NCH(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

تفاعلات الرتبة الثانية :- Second order Reactions

نفرض أن التفاعل $A + B = AB$ وأن تركيز المادة المتفاعلة A هــو a و b بالنسبة للمادة B ، فإننا نعبر عن مقدار التفاعل في t من الزمن بالمقدار x وهو يعبــر عن مقدار ناتج التفاعل AB ، أي أن

$$A \quad + \quad B \longrightarrow AB$$

$$(a-x) \qquad (b-x) \qquad x$$

ويعبر عن سرعة التفاعل باحدي الطرق التالية :

$$-d(a-x)/dt \quad \text{أو} \quad -d(b-x)/dt \quad \text{أو} \quad dx/dt$$

الحالة الأولي :-

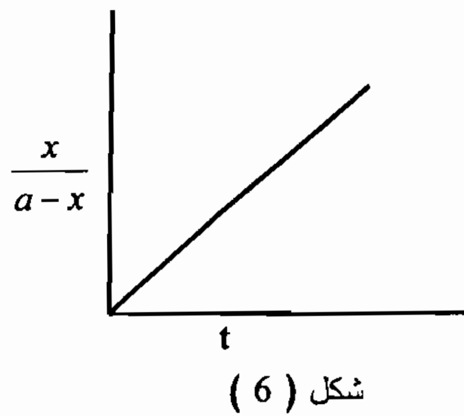
عندما تكون $a = b$ يكون $(a-x) = (b-x)$ أي

$$dx/dt = k(a-x)^2 \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (1)$$

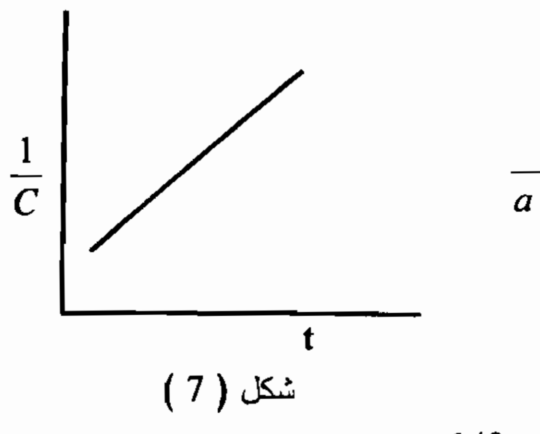
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k\int_0^t dt \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (2)$$

$$kt = x/a(a-x) \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (3)$$

وتكون علاقة قيم $x / (a-x)$ بالزمن t خطية كما في الشكل (6)،(7) ، وأن ميل المسقيم الناتج يساوي ak ، ومنه يمكن الحصول علي قيمة ثابت السرعة النوعي k



شكل (6)



شكل (7)

ويمكن حساب عمر النصف $t\frac{1}{2}$ عند التعويض عن المقدار (a-x) في المعادلة (3) بـ a / 2 أي أن

$$t_{1/2} = 1 / ka$$

أو أن

$$t_{1/2}\, a = 1 / k \quad = \text{ثابت}$$

ويلاحظ أن العمر النصف $t\frac{1}{2}$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية يعتمد علي قيمة k بالاضافة الي التركيز الإبتدائي a .

الحالة الثانية :-

عندما تكون $b \neq a$ فتكون سرعة التفاعل :

$$dx / dt = k\,(a-x)\,(b-x) \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (1)$$

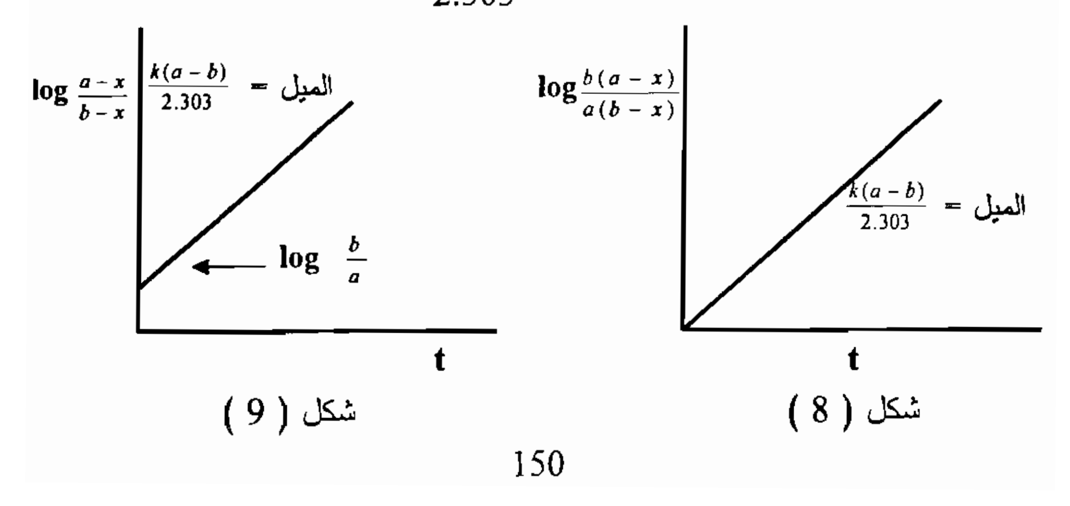
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k\int_0^t dt \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (2)$$

$$\frac{1}{a-b}\ \ln\ \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (3)$$

أو أن

$$t = \frac{2.303}{k(a-b)}\ \log\ \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (4)$$

والشكل (8)،(9) يعبران عن تطبيق معادلة الرتبة الثانية ، وعند رسم $\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ مقابل t يصبح ميل المستقيم الناتج مساوياً $\frac{k(a-b)}{2.303}$



شكل (9) شكل (8)

• ومن الأمثلة علي تفاعلات الرتبة الثانية عملية التصبن لخلات الأيثل

$$CH_3.COO\ C_2H_5 + NaOH = CH_3.COO\ Na + C_2H_5OH$$

حيث تتوقف سرعة التفاعل علي تركيز كل من خلال الأيثل وهيدركسيد الصوديوم .

تفاعلات الرتبة الثالثة :- Third order Reactions

ومثال ذلك التفاعل $A + B + C = D$ وبفرض أن التراكيز الإبتدائية **c , b , a** مول في اللتر للمواد المتفاعلة ، وأن **x** مول في اللتر يعبر عن تركيز ناتج التفاعل في الزمن **t** .

الحالة الأولي :

عندما تكون $a \neq b \neq c$

$$dx / dt = k (a-x) (b-x) (c-x) \quad .... \quad (1)$$

$$k \int_o^t dt = \int_o^x dx / (a-x)(b-x)(c-x) \quad .... \quad (2)$$

$$kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} 1n \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-b)(b-c)} 1n \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} 1n \frac{c}{c-x} \quad .... \quad (3)$$

الحالة الثانية :

عندما تكون $a \neq b = c$

$$dx / dt = k (a-x) (b-x)^2 \quad .... \quad (1)$$

$$k \int_o^t dt = \int_o^x dx / (a-x)(b-x)^2 \quad .... \quad (2)$$

$$kt = \frac{1}{(2b-x)} \left(\frac{(2b-a)2x}{a(a-x)} + 1n \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right) .... \quad (3)$$

• والتفاعلات التي تخضع لهذه المعادلة كثيرة منها :

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2NO + Br_2 = 2NOBr$$

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

الحالة الثالثة :

عندما تكون $a = b = c$

$$dx / dt = k(a-x)^3$$

$$k\int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x)^3$$

$$kt = \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}\right)$$

وتكون فترة عمر النصف بالنسبة لهذه الحالة

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$$

$$t_{1/2}\, a^2 = \frac{3}{2k} = \text{ثابت}$$

ويلاحظ أن عمر النصف يعتمد علي ثابت السرعة **k** وعلي مربع التركيز الإبتدائي .

ايجاد رتبة التفاعل :-

(1) طريقة المحاولة : Trial Method

(أ) التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة **k** عند التعويض عن قيم **a** و**(a-x)** في معادلة السرعة المناسبة .فاذا كانت قيم **k** متشابهه أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولي . فإنه يستدل بأن التفاعل من الرتبة الولي . أما اذا كانت قيم **k** مختلفة فنحاول التعويض في معادلة الرتبة الثانية . ويستدل من ثبوت قيـم

k علي أن التفاعل من الرتبة الثانية ، وهكذا للرتبة الثالثة .

(ب) يمكن الاستدلال علي رتبة التفاعل من العلاقة البيانيـــة بـــين C أي Log C مقابل الزمن t حيث تكون خطية في حالة تفاعل الرتبة الأولي . واذا Log(a-x) لم يكن نرسم العلاقة بين x / (a-x) مقابل الزمن t فـأن كانت خطية .. تدل علي أن التفاعل من الرتبة الثانية .

(2) الطريقة التفاضلية The Differential Method

من شكل (10) نجد أن الميل في النقطة الأولي المقابل للتركيز C_1 هو $-dC_1 / dt$
والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز C_2 هو $-dC_2 / dt$

* وبفرض أن رتبة التفاعل هي n .

فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

$$-dC_1 / dt = kC_1^n \ldots (a)$$

$$-dC_2 / dt = kC_2^n \ldots (b)$$

وبقسمة المعادلتين نحصل علي :

$$\frac{(-dC_1/dt)}{(-d_2/dt)} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n \ldots (1)$$

شكل (10)



ومن هذه المعادلة نحصل علي n بعد إدخال قيمتي كل من الميل والتركيز فيها .

(3) طريقة التكامل (Method of Integgration)

اذا كانت سرعة التفاعل تعتمد علي تركيزات المواد المتفاعلة كما في المعادلة العامة :

$$\text{السرعة} \ (\text{Rate}) = k\, C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فانه من الممكن اجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول علي أحدي المعادلات الحركية المذكورة سابقاً ، وذلك حسب نوع التفاعل . وتقارن هذة المعادلات التكاملية مع الناتج لتحديد أي من هذه المعادلات تنطبق تماماً مع النتائج العملية .كما يلي :

* نفرض أن التفاعل : $A + B \longrightarrow C$

تكون المعادلة الحركية لهذا التفاعل هي :

$$-dC_A / dt = kC_A^x \cdot C_B^y$$

الزمن بالدقائق time minutes	C_A	C_B	k					
			x = 0 y = 0	x = 1 y = 0 ($x10^3$)	x = 0 y = 1 ($x10^3$)	x = 2 y = 0 ($x10^4$)	x = 0 y = 2 ($x10^3$)	x = 1 y = 1 ($x10^3$)
0	22.55	11.53	–	–	–	–	–	–
30	17.54	6.52	0.167	8.39	19.00	4.21	2.22	0.963
63	14.96	3.94	0.121	6.5	17.05	3.57	2.65	0.960

يتضح من الجدول السابق أن القيم الثابتة لسرعة (ثابت السرعة) في حالة x = 1 و y = 1 أي أن التفاعل ثنائي الرتبة .

(4) طريقة فترة عمر النصف Method of Half – life

كما سبق معرفته من التغيرات المختلفة لقيمة t ½ . اذا كانت كمية هـذه القيمـة تتناسب طردياً مع التركيز الأولي فان التفاعل يكون من الرتبة صفر – واذا كانـت لا تعتمد علي التركيز الأولي فان التفاعل يكون من الرتبة الأولي – اما اذا كانت تتناسب عكسياً مع التركيز الأولي أو عكسياً مع مربع التركيز الأولي فإن التفاعل يكون ثنـائي أو ثلاثي الرتبة أي :

رتبة التفاعل	0	1	2	3
فترة عمر النصف t ½	$\frac{a}{2k}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{2ka^2}$

وعلي هذا فانه من الممكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

$$t_{½} \; \alpha \; \frac{1}{a^{n-1}}$$

فاذا كان التركيز الأولي في تجربتين مختلفتين هو a_1 ، a_2 والفترات المقابلـــة لعمـــر النصف هي $t ½$, $t` ½$ فانه يمكن كتابة :

$$\frac{t\frac{1}{2}}{t`\frac{1}{2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{Log\ t\frac{1}{2} - Log\ t`\frac{1}{2}}{Log\ a_2 - Log\ a_1}$$

Method of Isolation (5) طريقة العزل

اذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكـــن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك بإستعمال زيادة من تركيزه . وفـــي هـــذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابته طول التفاعل وعلي هذا فـــإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً في التفاعل التالي :

$$n_1A + n_2B + n_3C \longrightarrow \text{ناتج}$$

تكون معادلة السرعة كالآتي :

$$dx / dt = kC_A^{n1} . C_B^{n2} . C_C^{n3}$$

اذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً C , B بإستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كل من C_B^{n2}, C_C^{n3} تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج في ثابت السرعة لتعطي ثابتاً جديداً k :

$$k` = kC_B^{n2} . C_C^{n3}$$

أي أن

$$dx / dt = k\, C_A^{n1}$$

بمعني هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدي الطرق الســـابقة . وبتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول علي قيمة كل من الرتب n_2 , n_3 وتكون الرتبـــة الكلية للتفاعل كالآتي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

التفاعلات المعقدة Complex Reactions

إن أغلب التفاعلات التي نراها لا تتم في مرحلة واحدة ، ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمي خطوات التفاعل . ويطلق علي هذه التفاعلات أنها معقدة . فإذا اشتملت ميكانيكية تفاعل ما علي تفاعلين يجريان علي إنفراد أو بالمشاركة ، فان التفاعل الناتج يسمي بتفاعلات متوازية **Parallel Reactions** أو تفاعلات جانبية **Side Reactions** واذا اشتملت علي سلسلة من الخطوات فإن التفاعل يسمي بتفاعلات متعاقبة **Consecutive Reactions** ، وغير ذلك فيما يلي :

(1) التفاعلات المتوازية Parallel Reactions

نفرض أن :

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

$$A \xrightarrow{k_3} D$$

وبفرض أن A_o هي التركيز المبدئي للمادة المتفاعلة .

$$dA / dt = k_1A + k_2A + k_3A$$

$$dA / dt = (k_1 + k_2 + k_3) A$$

$$= kA$$

حيث أن $k = k_1 + k_2 + k_3$

وأن $1n (A_O / A) = kt$

أو أن $A = A_O \ e^{-Kt}$

$$dB / dt = k_1A = k_1A_O \ e^{-Kt}$$

$$[B] = \frac{-k_1A_O}{k_1} \ e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء تكامل بين A ، A_O عند t = صفر نحصل علي :

$$[B] = [B]_O + (k_1A_O / k)(1-e^{-kt})$$

وكذلك

$$[C] = [C]_O + (k_2A_O / k)(1-e^{-kt})$$

$$[D] = [D]_O + (k_3A_O / k)(1-e^{-kt})$$

فإذا كانت $[B]_O = [C]_O = [D]_O$ = صفر فالمعادلات تصبح :

$$[C] / [B] = k_2 / k_1 \quad , \quad [D] / [B] = k_3 / k_1$$

أو أن

$$[B] : [C] : [D] = k_1 : k_2 : k_3$$

(2) التفاعلات المتتالية Consecutive Reactions

ومنها تفاعلات الرتبة الأولي

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

ومنها تفاعلات : التحلل المائي – سلاسل النشاط الإشعاعي – تفاعـل برمنجانـات البوتاسيوم مع كبريتات المنجنيز وحامض الأكمساليك .

أي أن :

$$- dA / dt = - k_1A \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

$$dB / dt = - k_1A - k_2B \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$dC / dt = - k_2B \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

ومن حل المعادلة (1) نحصل علي

$$A = A_O \, e^{-k_1t} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

وبالتعويض بهذه العلاقة في المعادلة (2) نجد أن :

$$dB / dt = k_1A_O \, e^{-k_1t} - k_2B$$

وبتكامل هذه المعادلة وعلي فرض أن B_O = صفر نجد أن

$$B = \frac{A_O \, k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

وبجمع المعادلات (1) ، (2) ، (3) ينتج أن

$$(dA / dt) + (dB / dt) + (dC / dt) = 0$$

وبفرض أن التفاعل يبدأ فقط بـــ A_O فإن

$$A + B + C = A_O$$

$$C = A_O - A - B \qquad \ldots\ldots \quad (6)$$

وبالتعويض عن قيمة **A** من العلاقة (4) وعن **B** من العلاقة (5) في العلاقة (6)
نجد أن :

$$C\ A_O \quad 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \ (k_2 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}) \qquad \ldots\ldots \quad (7)$$

(3) التفاعلات العكسية Reversible Reactions

التفاعلات العكسية من الرتبة الأولي :

نفرض أن

$$A \underset{k`}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B$$

$$- dA / dt = kA - k` B \qquad \ldots\ldots \quad (1)$$

فإذا أحتوي التفاعل في البداية علي **A** فقط فإن :

$$A - A = B \qquad \ldots\ldots \quad (2)$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نحصل علي :

$$- dA / dt = (k - k`) A - kA \qquad \ldots\ldots \quad (3)$$

وبتكامل المعادلة السابقة نجد أن :

$$1n \frac{kA_O}{(k + k`)\ A + k`\ A_O} = (k + k`) t \qquad \ldots. \quad (4)$$

وعند حدوث الاتزان نجد أن $dA / dt = 0$

ويكون :

$$kAe = k`\ Be = k` (A_O - A) \qquad \ldots\ldots \quad (5)$$

وبفرض أن (e) علي يمين التركيز **A** أو **B** يدل علي التركيـز عنـد الاتـزان .
وباعادة ترتيب العلاقة (5) نحصل علي :

$$Ae = \frac{k`}{k + k`} A_O$$

وبالتعويض عن قيمة **Ae** في المعادلة (4) نحصل علي :

$$1n \left(\frac{A_O - Ae}{A - Ae} \right) = (k + k`) t$$

وهذه المعادلة تشبه معادلة الرتبة الأولي علي أساس أن $k + k'$ تساوي ثابت السرعة .

(4) التفاعلات المتسلسلة Chain Reactions

تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أي جسيم لا يؤدي فقط الي أشتراك هذا الجسيم في التفاعل ولكن يؤدي الي اشتراك جسيمات أخري كثيرة في التفاعل . وفي هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة ، لكي تعطي خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة . ومثال ذلك

$$Cl + h\nu \longrightarrow 2Cl \quad \ldots\ldots \quad (a)$$

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \quad \ldots\ldots \quad (b)$$

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \quad \ldots\ldots \quad (c)$$

$$H + H \longrightarrow H_2 \quad \ldots\ldots \quad (d)$$

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2 \quad \ldots\ldots \quad (e)$$

وتتميز فيه الخطوات التالية :

(1) الشروع (Initiation) ، وتتمثل بالخطوة (a) .

(2) الانتشار (Propagation) ، وتتمثل بالخطوة (b) , (c) .

(3) الانهاء (Termination) ، وتتمثل بالخطوة (d) , (e) .

وهناك عدة طرق لخلق السلسلة أو الشروع منها :

(أ) الطاقة الحرارية .

(ب) الطاقة الضوئية الكيميائية : وجد في التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين والكلور .أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي الي تفاعل جزيء واحد فقط بل عدة جزيئات منهما .

(جـ) إدخال أبخرة فلزية .

(د) تكوين الشقوق الحرة .

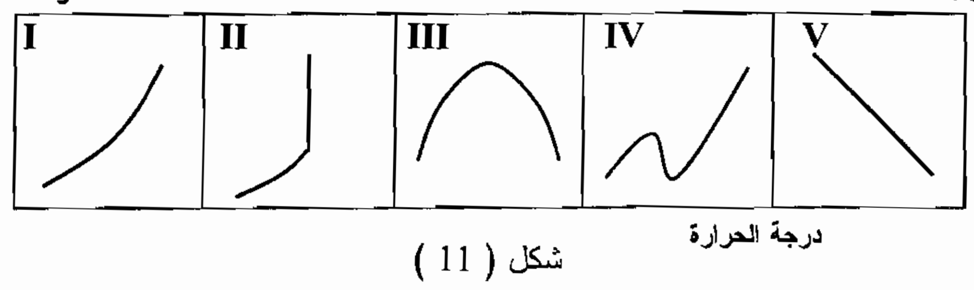
ويمكن إنهاء السلاسل ، اذا أوقفت أو كسرت احدي الحلقات ، أو اذا ستهلكت الجسيمات وذلك بإحدي الطرق :

(1) تأثير الجدار : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضهـا عنـد الجار ويمثل هذا بخطوات الانهاء .

(2) وجود الموانع : اذ يمكن انهاء السلاسل بوجود بعض المواد الصلبـة الخاملـة كألياف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً ، وتعتبر هذه الظاهرة دليل قوي علي حدوث التفاعل المتسلسل .

تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل :

وجد عملياً أن الزيادة في درجة الحرارة غالباً تذيد من سرعة التفاعل دون تغير فـي رتبة التفاعل .



شكل (11)

والشكل (11) يوضح التأثيرات المختلفة لدرجة الحرارة علي سرعة التفاعل ، ويمكن تفسير هذه الأشكال كما يلي :

(I) وهذا الشكل هو الشائع ، وتسمي هذه العلاقة بمعادلة أرهنيوس ، حيث أنه بزيادة درجـة حرارة تفاعـل كيميائي بمقـدار 10 درجات مئوية تؤدي الي زيادة في سرعة التفاعل الي الضعف أو الي ثلاثة أمثال ما كانت عليها .

(II) وهذا الشكل خاص بتفاعلات الانفجار . ونري أن الزيادة العمودية في سرعـة التفاعـل تكون نتيجـة لحدوث الانفجار في درجـة الحرق ، وهذه الحالة عكس أرهنيوس .

(III) وهذا الشكل خاص بتفاعلات الهدرجة الحفزية وكذلك في تفاعلات الأنزيمات.

(IV) وهذا الشكل خاص بتفاعلات أكسدة الكربون الخاصة .

(V) وهذا الشكل يكون في تفاعـل أكسيد النيتريك مع الأكسجين ، وأيضـاً عكس أرهنيوس .

ولقد وجد أن علاقة لوغاريتم ثابت التفاعل k Log مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة $T / 1$ علاقة خطية ، وأن للمستقيم الناتج ميل سالب . والعلاقة البيانية هـذه تكـافئ معادلة أرهنيوس التالية :

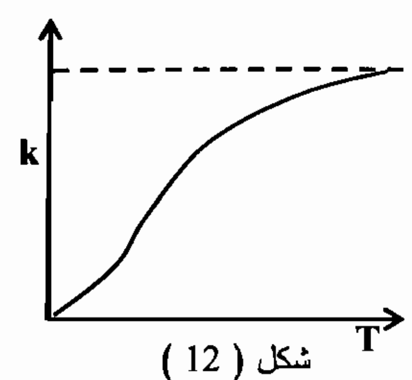
$$d\ 1n\ k / dt = E_a / RT^2 \qquad \ldots\ldots \qquad (1)$$

حيث E_a هي طاقة تنشيط أرهينوس . وبفرض أن تكون ثابتة ولا تتأثر بـالتغير فـي درجة الحرارة . وبتكامل المعادلة نحصل علي :

$$1n\ k = - E_a / RT + \qquad \ldots\ldots \qquad (2)$$

أو أن :

$$k = Z\, e^{-Ea / RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (3)$$



شكل (12)

* وعند رسم العلاقة بين قيم ثابـت السرعة k مع درجـة الحرارة T نجـد أن قيـم k تزداد تدريجياً ثم زيادة كبيرة . ثم تبدأ الزيادة في النقصان حتي تقتـرب قيـم k من الخـط المنقط الأفقي .

* ونجد أن العامل Z يعتمد هو الآخر علي درجة الحرارة ، ولذا فإن من الأنسب كتابة المعادلة كما يلي :

$$k = AT^n\ \ e^{-E / RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (4)$$

وأن:

$$1n\ k = - E / RT + n\ 1n\ T + 1n\ A \ \ldots\ldots \qquad (5)$$

حيث A ثابت ، والقوة n تكتسب قيماً مختلفة حسب نوع التفاعل .

* ويمكن إيجاد العلاقة بين E , E_a . وذلك بتفاضل المعادلة (5) بالنسبة الي درجة T . علي فرض أن E مقداراً ثابتاً ، ومن ثم ربط العلاقة الناتجة بتلك الموجودة فـي المعادلة (1) حيث نحصل علي :

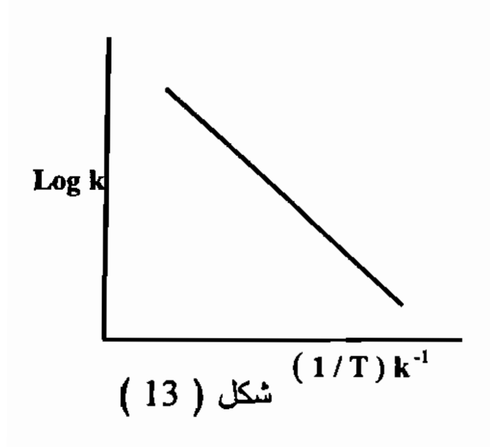
$$E / RT^2 + n / T = E_a / RT^2 \qquad \ldots\ldots \qquad (6)$$

وبذا يكون

$$E = E_a - n RT \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

فالفرق بين E , E_a هو المقدار nRT

* وعند تطبيق المعادلة (5) علي تفاعـل ما عندما تكون n = صفر ، فان العلاقة بين قيم $\text{Log } k$ مع $1 / T$ تكـون عـادة خـط مستقيم ويمكن من هذه العلاقة الحصول علي قيمة كل من طاقة التنشيـط E والثابـت A والذي يسمي بالعامل السابق للمقدار الأسـي **Pre-exponential factor**



شكل (13)

كما يلاحظ مثل هذا السلوك مع التفاعل الذي يتم في الحالة المتجانسة والغير متجانسـة في وقت واحد . والتفاعل المتجانس يتم بطاقة تنشيط عالية وهي عادة تتم في درجات حرارة عالية ، أما التفاعل غير المتجانس فإنه يتم بطاقة تنشيط صغيرة ، ويـتم عنـد درجات حرارة منخفضة .

تفسير سرعة التفاعل الكيميائي

أولاً : نظرية التصادم Collision Theory

حسب هذه النظرية نجد أن التفاعل يحدث نتيجة لتصادم الجزيئات المتفاعلة مـع بعضها وتبعاً لذلك فإن سرعة التفاعل تتناسب مع عدد التصادملت في وحدة الـزمن . ونجد أن التفاعل : $A + B \longrightarrow$ ناتج وعند تقدير سرعة هذا التفاعل لابد من حساب عدد التصادمات التي تحدث في وحدة الحجم التي تضم n_A من جزيئـات المادة A و n_B من جزيئات المادة المتفاعلة B . ومن المعروف أن نظرية التصـادم تستخدم عادة لتفسير التفاعلات الغازية . وقد سبق معرفة عدد التصـادمات Z_{11} التـي تحدث في السم^3 بإستخدام العلاقة :

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \, 6^2 \, U^{`} (n)^2$$

حيث n عدد الجزيئات في السم³ ، U معدل السرعة ، б قطر الجــزئ . وللتبســيط نفرض أن B , A لهما نفس الوزن الجزيئي والقطر الجزيئي . وبذا يمكن حساب عدد التصادمات في السم³ كما يلي :

$$Z_{II} = \frac{1}{2}\ \pi\ б^2\ U`(n`_A + n`_B)^2$$

والمقدار Z_{II} يشمل ثلاثة أنواع من التصادمات :

(أ) اصطدامات تحدث بين جزيئات A وعددها Z_{AA}

(ب) اصطدامات تحدث بين جزيئات B وعددها Z_{BB}

(جـ) اصطدامات تحدث بيــن B , A وعددها Z_{AB}

* ولتعيين سرعة التفاعل لابد من تعيين عدد التصادمات Z_{AB} . ولذا يجب طــرح Z_{AA} و Z_{BB} من المجموع الكلي للتصادمات Z_{II} أي :

$$Z_{AB} = Z_{II} - (Z_{AA} + Z_{BB})$$

$$Z_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ \pi\ б^2\ U`(n`_A + n`_B)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \pi\ б^2\ U`(n`_A)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \pi\ б^2\ U`(n`_B)^2$$

$$= \sqrt{2}\ \pi\ б^2\ U`\ n`_A\ n`_B$$

وعند التعويض عن قيمة ū نجد أن :

$$Z_{AB} = \sqrt{2}\ \pi\ б^2\ U`\ n`_A\ n`_B\ \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

حيث M الوزن الجزيئي ، б قطر التصادم بين A ، B

وطبقاً لنظرية التصادم فإن سرعة التفاعل تعطي بالعلاقة :

سرعة التفاعل = (عدد التصادمات في الثانية) (كسر التصادمات المسبب للتفاعل)

وكسر التصادمات ($\Delta n / n$) هو الذي يزود التفاعل بالطاقة اللازمة لإعادة ترتيــب الذرات والإلكترونات تمهيداً لتكوين ناتج التفاعل وهذا الكسر هو :

$$\Delta n / n = e^{-E/RT}$$

اذن سرعة التفاعل تكون كما يلي :

$$-dn`A / dt = -dn`B / dt = (Z_{AB})(e^{-E/RT})$$

وأن :

$$= (б_A + б_B)^2 \sqrt{\frac{\pi\ RT}{\mu\ M}}\quad \grave{n}_A\ \grave{n}_B\ \ e^{-E/RT}$$

حيث μ **M** الكتلة المختزلة حيث

$$M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

وهذا في حالة اختلاف الوزن الجزيئي وقطر التصادم لكلاً من **B , A** .

* ويمكن التعبير عن السرعة بدلالة تغيرات التراكيز المولارية C_B , C_A وحيث أن $C = \frac{10^3\, n\grave{}}{N}$ ، حيث **N** عدد أفوجادروفان :

$$n\grave{} = \frac{N}{10^3}\ C \quad , \quad d\grave{n} = \frac{N}{10^3}\ dc$$

أو أن :

$$- dC_A / dt = - dC_B / dt = \frac{\sqrt{\pi}\,(A+B)^2}{\sqrt{2}\,X10^3}\ N\ \frac{RT}{\mu\ M}\ C_A\ C_B\ e^{-E/RT}$$

وهذه المعادلة توضح معادلة السرعة لتفاعل ثنائي الجزيئة بين **B , A** .

* وعند تفسير ثابت السرعة **k** بدلالة العلاقة :

$$- dC_A / dt = - dC_B / dt = kC_A\ C_B$$

فإن :

$$k = \frac{\sqrt{\pi}\,(\sigma A + \sigma B)^2}{\sqrt{2}\,X10^3}\ N\ \sqrt{\frac{RT}{\mu\ M}}\quad e^{-E/RT}$$

وعند مقارنة هذة المعادلة بمعادلة أرهينوس . يتضح أن قيمة ثابت **Z** كما في المعادلة التالية :

$$Z = \frac{\sqrt{\pi}\,(\sigma A + \sigma B)^2}{\sqrt{2}\,X10^3}\ N\ \sqrt{\frac{RT}{\mu\ M}}$$

وبذا يصبح في الإمكان ايجاد قيمـــة **Z** مـــن نظريـــة التصادم اعتمــاداً علي قيـــم $б_A , б_B , M\ \ \mu$ ولو فرضنا أن : $б_A = б_B = б$ ، $M = M_A = M_B$

فإن :

$$Z = \frac{4\sigma^2 N}{10^3} \sqrt{\frac{8RT}{M}}$$

وإذا استخدمت قيمة **3.5 A** لقطر التصادم **б** وكان **M = 50** فان قيمـــة **Z** تبلـــغ **$6.6 \times 10^9 \sqrt{T}$** . وهذه القيمة قابلة للمقارنة مع القيم المحسوبة وفق معادلة أرهينوس.

نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولي :

لتفسير تفاعل الرتبة الأولي في ضوء نظرية التصادم ، نطرح في هذا الموضـــوع نظرية لندمان **Lindemann's Theory**

نفرض التفاعل الغازي التالي :

$$A + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{ناتج}$$

وتفسير هذه المعادلات في ضوء نظرية التصادم . نجد حدوث تصـــادمات بـــين كـــل جزيئيين علي الأقل A مع A ، وينتج من ذلك جزيئات A^* التي تملك الطاقة الكافية لتكوين ناتج التفاعل . حيث الخطوة الأولي التي لها ثابت سرعة k_1 تعبر عن تصادم A مع A لتكوين الجزئ A^* النشط ، أما الجزئ A الناتج فلا يملك مثل هذه الطاقة . وهناك احتمال لتصادم الجزئ A مع الجزئ A^* النشط ليفقد طاقتـــه الإضـــافية فـــي التفاعل الثاني . حيث ثابت السرعة k_2 قد وضع للتفاعل العكسي . ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة :

$$\frac{d[A^*]}{dt} \quad k_1 [A]^2 - k_2 [A^*][A] - k_3 [A^*]$$

$$k_1 [A]^2 - k_2 [A^*][A] - k_3 [A^*] = 0$$

أو أن

$$k_1 [A]^2 = [A^*](k_2 [A] + k_3)$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

وتقاس سرعة التفاعل (7) بدلالة الخطوة الثالثة التي تساهم فيها جزئات A وحـــدها بحيث أن :

$$V = k_3 [A^*] = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

وحيث أن التفاعل في الحالة الغازية . فهذا يدل علي أن ضغط الغاز المتفاعل يتغيــر ولذا سندرس الحالتين :

أ – الضغوط العالية :-

بزيادة تركيز أو ضغط الغاز في درجة حرارة معينة يزداد عدد التصادمات بين الجزيئات ويزداد إحتمال فقد الجزئ A^* الغني بالطاقــة لطاقتــه نتيجــة اصــطدامه بالجزيئات A ، وبذا تكون السرعة في الاتجاه الثاني أكبر من ســرعة التفاعــل فــي الخطوة الثالثة . وبذا يكون المقدار $k_2 [A]$ في مقام معادلة الســرعة أكبــر مــن المقدار k_3 وبذا يمكن إهمال k_3 من المعادلة وتصبح معادلة السرعة كما يلي :

$$V = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A]} = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2} \right) [A]$$

أو أن :

$$V = \grave{k} [A]$$

حيث $k = k_3\ k_1 / k_2$ وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولي في حالة الضغوط أو التراكيز العالية

ب – الضغوط المنخفضة :-

أما الضغوط أو التراكيز المنخفضة ، فانه يقل احتمال فقد الجزيئات A لطاقتهــا الزائدة ، ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثة . ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثــة . ويمكــن حذف المقدار $k_2 [A]$ من مقام معادلة السرعة قياساً بالمقدار k_3 وتصبح المعادلة :

$$V = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3} = k_1 [A]^2$$

وبذا يكون التفاعل من الرتبة الثانية .

ثانياً : نظرية المعقد النشط Activated Complex Theory

يمكن تلخيص هذه النظرية كما يلي :

(1) المواد المتفاعلـــة لابد أن تمر بحالة تحـــول أو انتقـــال **Transition State** قبل تكوينها لناتج التفاعل . وبذا يتكون مركب وسط عند هذه الحالة يســـمي بالمعقـد النشط .

(2) المركب الوسط أو المعقد النشط ، يكون عادة أقل استقراراً من المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ، أي أن طاقته تكون أعلي من طاقة المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل

(3) يوجد هناك اتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد النشط من جهه ، وبين المعقـد النشط ونواتج التفاعل من جهه أخري .

وعندما نفرض أن المواد المتفاعلة هي جزيئات **A , B** وأن المعقد النشط في التفاعل هو x^* . ويمكن التعبير عن الاتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد النشط بالمعادلة التالية:

$$A + B \rightleftharpoons X$$

ثابت الاتزان $$K^* = \frac{C_X{}^*}{C_A C_B} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

حيث $C_X{}^*$, C_A , C_B هي التراكيز المولارية للمعقد النشط وللمـــادتين المتفـــاعلتين ويمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$C_X{}^* = K^* C_A\ C_B \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

وحيث أن ثابت الاتزان K^* يعطي بالعلاقة :

$$K^* = \frac{Q_X{}^*}{Q_A Q_B}\, e^{-Eo/RT} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

حيث **Q** هي دالة التجزئة **Patition function** و $Q_X{}^*$, Q_A , Q_B هي دوال التجزئة للمعقد النشط والمادتين المتفاعلتين **A , B** و **Eo** طاقة الصفر وبالتعويـــض

عن قيمة K^* في المعادلة (2) نجد أن

$$C_X^* = C_A\ C_B\ \frac{Q_X^*}{Q_A Q_B}\ e^{-Eo/RT} \qquad ..... \qquad (4)$$

وتفترض نظرية المعقد النشط أن درجة واحدة من درجات الحرية الاهتزازية للمعقد النشط تختلف عن غيرها من حيث أنها اهتزازات غير شديدة وأنها قد تؤدي الي تحطيم المعقد النشط لغرض تكوين ناتج التفاعل . وعند التعبير عن دالة التجزئة لهذه الدرجة من الحرية الاهتزازية بـــ $q\,\nu$ فإن قيمة هذه الدلالة عندما يصـــبح الاهتـــزاز (ν) صغيراً جداً :

$$q\,\nu = \lim_{\nu \longrightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - (1 - \frac{h\nu}{kT})} = \frac{kT}{h\nu} \quad ... \quad (5)$$

ويمكن التعبير عن المقدار Q_X^* كما يلي :

$$Q_X^* = (Q^*)\ (q\ \nu)_{\ \nu \longrightarrow 0} \qquad ... \quad (6)$$

بإعتبار أن المقدار $(q\ \nu)\ \nu \longrightarrow 0$ تمثل درجة الحرية الاهتزازيـــة المســـببة للتفاعل .

$$Q_X^* = (Q^*)\ \frac{kT}{h\nu} \qquad ... \quad (7)$$

وبالتعويض عن قيمة Q_X^* في المعادلة (4) نجد أن

$$C_X^* = C_A\ C_B\ (\frac{kT}{h\nu})\ \frac{Q^*}{Q_A Q_B}\ e^{-Eo/RT} \qquad ..... \qquad (8)$$

وبالنسبة للاتزان الذي يحدث بين المعقد النشط X^* وناتج التفاعل كما يلي :

$$X^* \longrightarrow \text{ناتج}$$

يمكن الحصول علي سرعة التفاعل بدلالة حاصل ضرب تركيز (C_X^*) المعقد النشط وتردد الاهتزاز المسبب للتفاعل (ν) كما في :

$$\text{السرعة} = V C_X^*$$

$$= V\, C_A\, C_B \left(\frac{kT}{h\,v} \right) \frac{Q^*}{Q_A\, Q_B}\, e^{-Eo/RT} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

$$= \quad C_A\, C_B \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^*}{Q_A\, Q_B}\, e^{-Eo/RT} \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

وباعتبار التفاعل من الرتبة الأولي بالنسبة لكل من المادتين **B , A** فإن :

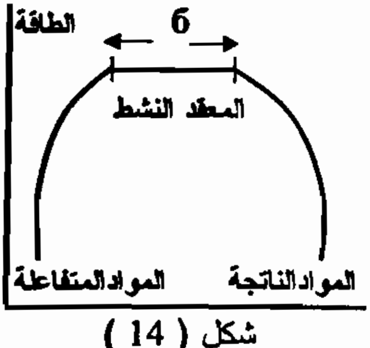
$$\text{السرعة} = k\, C_A\, C_B \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

وبمقارنة المعادلتين (10) و (11) نحصل علي :

$$k = \frac{kT}{h} \quad \frac{Q^*}{Q_A\, Q_B}\, e^{-Eo/RT} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

• وهناك تفسير آخر لحدوث التفاعل نتيجة لتفكك المعقد النشط لتكوين النواتج . وهذا يعني أن المسؤول عن تفكك المعقد النشط وتكوين النواتج هو احدى درجات الحرية الانتقالية في المعقد النشط .

ويبين الشكل (14) أن جميع المعقدات التي تتكون علي مدي البعد б هي معقدات منشطة . ويمكن التعبير عن دالة التجزئة الانتقالية (q_T) لحركة دقيقة كتلتها m_* علي بعد δ بالعلاقة :



شكل (14)

$$q_T = (2\pi\, m_*\, kT)^{1/2}\, б / h \quad \ldots. \quad (13)$$

ويعوض عن المقدار $\frac{kT}{h}$ المسؤول عن حدوث التفاعل في المقـدار (8) بالمقـدار الموجود في المعادلة (13) فتكون :

$$C_X^* = C_A \; C_B \left(\frac{2\pi \; m.kT}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \; \delta \; \frac{Q^*}{Q_A \, Q_B} \; e^{-Eo/RT} \quad \ldots\ldots \qquad (14)$$

والمقدار المذكور في المعادلة (14) يشتمل علي جميع المعقدات التي تتحــرك فــي الاتجاهين ومعدل السرعة ($\bar{X}$) التي تتحرك بها رقائق المعقد النشط باتجاه تكــوين ناتج التفاعل هو :

$$(\bar{X}) = \left(\frac{kT}{2M \; mx} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \ldots\ldots \qquad (15)$$

والتردد (V) الذي تتفكك به المعقدات الواقعة ضمن المدي δ يعطي كما يلي :

$$V = \left(\frac{kT}{2\pi \; m.} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} \quad \ldots\ldots \qquad (16)$$

ولما كانت سرعة التفاعل معطاه بالمعادلة : السرعة = $C_X^* \; V$

وبالتعويض عن C_X^* من المعادلة (14) وعن V بالمعادلة (16) نحصل علي :

$$= C_A C_B \frac{(2\pi \; m.kT)^{\frac{1}{2}}}{n} \delta \left(\frac{kT}{2\pi \; m.} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} \; \frac{Q^*}{Q_A \, Q_B} \; e^{-Eo/RT} \ldots \; (14)$$

أي أن

$$\text{السرعة} = C_A \, C_B \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^*}{Q_A \, Q_B} \; e^{-Eo/RT}$$

وهذه النتيجة هي نفسها التي حصلنا عليها في المعادلة (9)

الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل

نفرض أن هناك اتزان بين المواد المتفاعلة **A , B** والمعقد النشط **X** كما يلي:

$$A + B \rightleftharpoons X^* \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

فيكون ثابت الاتزان كما يلي :

$$K^* = \frac{Cx^*}{C_A \, C_B} = \frac{Q^*}{Q_A \, Q_B} \; e^{-Eo/RT} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

ويكون ثابت السرعة للتفاعل هو :

$$k = \frac{kT}{h} \quad \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \quad e^{-Eo/RT} \qquad \ldots\ldots \quad (3)$$

ويمكن ربط المعادلتين السابقتين كما يلي :

$$k = \frac{kT}{h} \; K^* \qquad \ldots\ldots \quad (4)$$

وأن :

$$\ln k = \ln k/h + \ln T + \ln K^* \qquad \ldots\ldots \quad (5)$$

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K^*}{dT} \qquad \ldots\ldots \quad (6)$$

وبما أن :

$$\frac{d\ln K^*}{dT} = \frac{\Delta E^*}{RT^2} \qquad \ldots\ldots \quad (7)$$

حيث ΔE^* تعبر عن تغير الطاقة بين المعقد النشط والمواد المتفاعلة وعليه فان :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^*}{RT^2} \qquad \ldots\ldots \quad (8)$$

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta E^*}{RT^2} \qquad \ldots\ldots \quad (9)$$

وبمقارنة المعادلة (9) بالمعادلة التالية :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{nRT + Eo}{RT^2} \qquad \ldots\ldots \quad (10)$$

نحصل علي :

$$E = RT + \Delta E^* \qquad \ldots\ldots \quad (11)$$

ومن علاقات الديناميكا الحرارية فإن :

$$\Delta H^* = \Delta E^* + P\,\Delta V^* \qquad \ldots\ldots \quad (12)$$

أو أن :

$$\Delta E^* = \Delta H^* - P\,\Delta V \qquad \ldots\ldots \quad (13)$$

حيث ΔH^* التغير في المحتوي الحراري وبالتعويض بـــ المعادلة (13) في المعادلة (11) يكون :

$$\Delta H^{*} = E - RT + P\,\Delta V^{*} \qquad \ldots\ldots \qquad (15)$$

والمقدار ΔV^{*} يعبر عن التغير في الحجم الذي يصاحب تكوين المعقد النشط . فاذا كان التفاعل يشتمل علي مادة متفاعلة واحدة ، فإن التغير في المقدار ΔV^{*} يساوي الصفر بالنظر لعدم وجود تغير في عدد الجزيئات عند تكوين المعقد النشط وعليه فالمعادلة (15) تصبح كما يلي :

$$\Delta H^{*} = E - RT \qquad \ldots\ldots \qquad (16)$$

ولما كانت المعادلة (4) هي :

$$K = \frac{kT}{h}\,K^{*}$$

فإن العلاقة الثيرموديناميكية بين تغير الطاقة الحرة ΔG^{*} في عملية تكوين المعقد المنشط والمقدار K^{*} معطي بـ :

$$K^{*} = e^{-\Delta G^{*}/RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (17)$$

ولذا فإن

$$K = \frac{kT}{h}\,e^{-\Delta G^{*}/RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (18)$$

ومن العلاقة $\Delta G^{*} = -\Delta H - T\,\Delta S$

نحصل علي :

$$k = \frac{kT}{h}\,e^{\Delta S^{*}/R}\;e^{-\Delta H^{*}/RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (19)$$

وبالتعويض عن ΔH^{*} – من المعادلة (16) فإن :

$$k = \frac{kT}{h}\,e^{\Delta S^{*}/R}\;e^{-(E-RT)/RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (20)$$

$$k = e\,\frac{kT}{h}\; e^{\Delta S^{*}/R}\; e^{-E/RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (21)$$

$$k = A\; e^{-E/RT} \qquad \ldots\ldots \qquad (22)$$

حيث أن :

$$A = e\,\frac{kT}{n}\; e^{\Delta S^{*}/R}$$

ويسمي ΔS^{*} بأنتروبي التنشيط **Entropy of Activation**

" أمثلـــة محلولة "

(1) اذا علم أن ثابت التحلل المشع للراديوم هو 1.25×10^{-4} عندمـــا كان الزمـــن مقاساً بالدقائق ، ما هو الكسر من المادة الأصلية الذي يتبقي بعد 5.33 يوماً .

الحـــل

$$\mathbf{k} = \frac{2.303}{t} \ \mathbf{Log} \ \frac{a}{a-x}$$

$$\mathbf{1.25 \times 10^{-4}} = \frac{2.303}{5.33 x 24 x 60} \ \mathbf{Log} \ \frac{a}{a-x}$$

$$\mathbf{Log} \ \frac{a}{a-x} = \mathbf{0.3} \qquad \therefore \ \frac{a}{a-x} = \mathbf{1.9955}$$

$$\mathbf{a = 1.995 \quad a - 1.995\ x}$$

$$\mathbf{X} = \frac{0.995}{1.995} \ \mathbf{a} = \mathbf{50\ \%}$$

(2) اثبت أن الزمن اللازم لإتمام 99.9 % من أي تفاعل من الرتبة الأولي يســـاوي 10 أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحـــل

$$\mathbf{t} = \frac{2.303}{k} \ \mathbf{Log} \ \frac{a}{a-x}$$

عند نصف التفاعل تكون : $\mathbf{X} = \frac{a}{2}$

$$\mathbf{t\ ½} = \frac{0.69}{k} \qquad \mathbf{X} = \frac{99.9}{100} \ \mathbf{a}$$

بالنسبة لاتمام 99.9 % من التفاعل تكون :

$$\mathbf{t_{99.9}} = \frac{2.303}{k} \ \mathbf{Log} \ \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \ \mathbf{Log} \ \frac{a}{\frac{0.1a}{100}}$$

$$\frac{2.303}{k} \quad \text{Log } 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 = \frac{6.9}{k}$$

$$\frac{t99.9}{t\,½} = \frac{6.9}{0.69} = 10$$

(3) اذا علمت أن فترة نصف العمـــر للراديوم هي 3.85 يوماً ، أوجــد النسبة التي تتبقي بعد 40 يوماً .

<u>الحــــل</u>

$$k = \frac{0.69}{t\,½} = \frac{0.69}{3.85} \quad \text{day}^{-1}$$

$$= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \quad \text{Log } \frac{a}{a-x}$$

$$\text{Log } \frac{a}{a-x} = 3.125$$

$$\frac{a}{a-x} = 2054 \qquad X = \frac{2054}{2055}\, a$$

(4) اذا سخن فوق أكسيد النتروجين فانه يحلل ، وعند ضغوط ، وليه مختلفة كانـــت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

Press (mm)	360	290	278	139	114	52.5
t ½ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هي رتبة التفاعل

<u>الحــــل</u>

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولي . بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t\,½ = \frac{1}{ka} \qquad , \qquad k = \frac{1}{t\,½\; a}$$

$$k = \frac{1}{360 x 212} = 1.32 \times 10^{-5} \quad sec^{-1} \; mm^{-1}$$

$$= \frac{1}{278 x 300} = 1.2 \times 10^{-5} \quad sec^{-1} \; mm^{-1}$$

$$= \frac{1}{114 x 490} = 1.6 \times 10^{-5} \quad sec^{-1} \; mm^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة **k** ثابتة .

(5) اذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النيتروجين يساوي 3.46×10^{-5} دقيقة 100 عند درجة 25°م ويساوي 4.87×10^{-3} دقيقة . عند درجة 65°م . أحسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل .

<u>الحــــل</u>

$$\text{Log } k_2 / k_1 = \frac{E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \; T_1} \right)$$

$$\text{Log } \frac{4.87 x 10^{-3}}{3.46 x 10^{-5}} = \frac{E}{2.303 \; x 2} = \frac{338 - 298}{338 x 298}$$

E = 25 K . cal / mol .

" الأسئلـــة "

1- أكتب مذكرات مختصرة عن :

أ – سرعة التفاعل .

ب- رتبة التفاعـل .

ج – جزيئية التفاعل .

2- إستنتج ثابت سرعة التفاعل من الرتبة صفر ؟

3- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الأولي ؟

4- بين كيف يمكن الاستدلال علي تفاعـل ما مـن الرتبة الأولـي ؟

5- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الثانية عندما يكون $a = b$.

وكذلك أوجد فترة نصف العمر لهذه التفاعلات ؟

6- وضح كيف يمكن الحصول علي معادلة ثابت سرعة التفاعلات من الرتبة الثالثـة

عندما $a = b = c$ ؟

7- أذكر الطرق المختلفة لإيجاد رتبة التفاعل ؟

8- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتوازيـة ؟

9- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتتاليـة ؟

10- إستنتج ثابت سرعة التفاعـلات التالية :

أ – التفاعلات العكسيـة .

ب – التفاعلات المتسلسلة .

11- إشرح بالرسـم تأثيـر درجة الحرارة علي سرعـة التفاعـل ؟

12- بين بالتفصيل نظرية التصادم لتفسير سرعة التفاعل الكيميائي ؟

13- تكلم عن نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولي ؟

14- أذكـر مـع الشـرح نظريـة المعقـد النشـــط ؟

15- إشرح بالتفصيل الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل ؟

16- التميؤ القاعـدي لخلات الايثيل ثنائـي الرتبـة ولـه ثابـت سرعـة يسـاوي

$k = 6.51\ mole^{-1}\ min^{-1}$. فإذا كان التركيز الأولي لكل من القاعدة وخلات

الإيثيل هو 0.01 جزيجرام / لتر . إحسب تركيز خلات الإيثيل المتبقية بعد 20 دقيقة .

17- في تفاعل ثنائي الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوي 25 كيلو سعر / جزيجرام . إحسب الكسر من الجزيئات المؤثرة في إتمام التفاعل عند 300° مطلقة ، طبقاً لنظرية الاصطدام .

18- وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولي عند درجة 40° م يساوي ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة 10° م . إحسب طاقة التنشيط للتفاعل .

19- اذا كان تحلل أحد المواد المشعة صناعياً ينبع قانوناً من الرتبة الأولي ، وله فترة نصف عمر تساوي 154 دقيقة ، بعد كم من الزمن يتحلل 80% من المادة الأصلية .

20- عند درجة 25° م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد النتروجين هي 5.7 ساعة ولا تعتمد علي التركيز الأولي . أحسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الزمن اللازم لاستهلاك 90% من المادة المتفاعلة .

الباب الخامس
الكيمياء الضوئية

الباب الخامس

" الكيمياء الضوئية "

Photochemistry

مقدمـــــة :

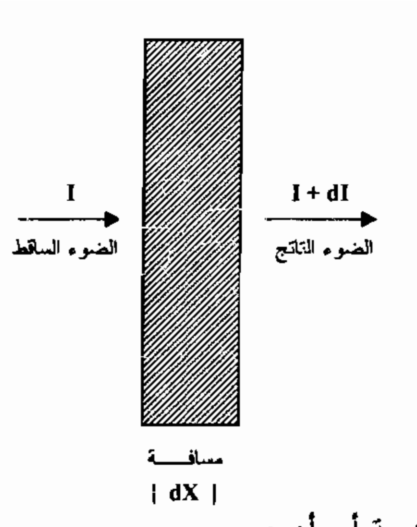
من المعلوم أن التفاعلات الحرارية تحصل علي طاقات التنشيط نتيجـــة التصـــادم العشوائي بين الجزيئات ، وتحدث هذه التفاعلات عندما يصاحبها نقص فـــي الطاقــة الحرة ، وهذا يعني أنها تفاعلات تلقائية . وهناك نوع آخر من التفاعلات يحدث مــع زيادة في الطاقة الحرة التي لا تكون نتيجة للتنشيط الحـــراري فقــط ، وإنمـــا نتيجـــة امتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة كهرومغناطيسية ، أي تمتص فوتونات الضـــوء . وهذه التفاعلات تسمي بالتفاعلات الكيميائية الضوئية . أي أن هذه التفـــاعلات غيـــر تلقائية . وهنا نجد أن الضوء الممتص يؤثر علي سرعة التفاعل الكيميائي إلي حد كبير ولو نظرنا إلي سلوك الضوء في هذه التفاعلات نجد أنه عبارة عن تغيير للطاقة الحرة الخاصة بالمواد المتفاعلة حتي يصبح التغير في الطاقة الحرة للتفاعل كله يساوي كمية سالبة .

إمتصاص الشعاع :-

يتصف الشعاع الكهرومغناطيسي علي أساس أنه مكون من مجموعة كبيرة جـــداً من الدقائق الصغيرة لكل منها طاقة تساوي $h\upsilon$ ، وعزم يساوي h / υ حيث h هو ثابت بلانك و υ تردد الشعاع و λ طول موجته . ولذا فعندما يمر الشعاع خلال المادة فإنـــه يتفاعل مع جزيئاتها كأنه مجموعة من الدقائق .

لنفرض أن لدينا شعاع ضوئي وحيد اللون له طول موجي معين ، وهذا الشعاع يمـــر خلال مادة تمتص الضوء سمكها dX ، وأن شدة الضوء الساقط هي I وشدة الضـــوء الناتج هي $I + dI$ (شدة الضوء هي عدد الفوتونات التي تمـــر فـــي وحـــدة الســـطح العمودي علي اتجاه الشعاع في وحدة الزمن) .

فلو فرضنا أن عدد الفوتونات التي تمر في وحدة السطح العمودي علي اتجاه الشـــعاع في وحدة الزمن هي N ، ونفرض أن عدد الفوتونات الممتصة خـــلال المسافة dX هو dN . وبذلك تكون الكميـــة الممتصة خلال المسافة dX هي dN / N وتتناســـب مع عدد الجزيئـــات الماصـــة في هذه المســـافة ويســـاوي هذا العـــدد CdV حيـــث C هو التركيز و dV حجم المسافة التي تمثل الطبقة الممتصة أي أن :



$$dV = IdX$$

$$dN / N = \alpha CdX$$

حيث α مقدار ثابت

وبما أن : $I + dI = N - dN \; , \; I = N$

نجد أن $dN = - dI$

وبذلـــك : $- dI / I = \alpha \, C \, dX$

ويتبين من هذه المعادلة أن تناقص شدة الحزمة الضوئية يتناسب مع عـــدد الجزيئـــات الماصة للضوء في طبقة المادة (dX) التي يمر بها الشعاع .

وعند وجود عدد من الجزيئات ، فكل منها له قدرة مختلفة علي امتصاص الشعاع ذي الطول الموجي المعين وعلي ذلك نجد أن :

$$- dI / I = (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \ldots\ldots\ldots) \, dx$$

والمقادير α_2 , α_1 هي ثوابت تعبر عن المعامل الجزئي لإمتصاص المـــواد وتعتمـــد علي الطول الموجي .

وبتكامل المعادلة :

$$- dI / I = \alpha\, CdX$$

نجد أن :

$$Ln\, I = - \alpha\, CX + C\, t$$

حيث I هي شدة الضوء الناتج بعد مروره في طبقة ذات سمك X سم . وعندما تكون المسافة = صفر نجد أن $I = I_o$ حيث أن I_o هي شدة الضوء الساقط وبذا نجد أن :

$$Ln\, I_o = Ct$$

وبذلك :

$$Ln\, I / I_o = - \alpha\, CX$$

ومن ذلك :

$$I = I_o\ e^{- \alpha\, CX}$$

وتسمي هذه المعادلة بمعادلة لامبرت – بير حيث توضح العلاقة بين امتصاص الضوء الضوء وحيد اللون ، ذو الطول الموجي الواحد مع سمك الوسط الماص للضوء ونجـــد أن : I_o تمثل شدة الضوء الساقط .

I تمثل شدة الضوء الخارج من مسافة تبعد (X) سم من نقطة سقوطه .

X تمثل سمك الوسط الماص للضوء .

α ثابت يعرف بمعامل الامتصاص الضوئي المولاري .

ويمكن معرفة شدة الضوء الممتصة كما يلي :

$$I_a = I_o - I$$

وبالتعويض عن قيمة I من معادلة لامبرت نحصل علي :

$$I_a = I_o\ (I - e^{- \alpha\, CX})$$

مما سبق يتضح أن التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث نتيجة لامتصاص الجزيئـــات المتفاعلة لطاقة فوتونات الضوء ، وهذا الامتصاص يؤدي الي انتقال الكترونـــي مـــن

مستوي طاقة (E_1) الي مستوي طاقة أعلي (E_2) ، أي ينتج جزيء مثار إلكترونياً ، وتكون الطاقة المكتسبة هي :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

وهذه الطاقة تتناسب طردياً مع تردد الضوء وعكسياً مع طول الموجي أي :

$$\Delta E = h\upsilon = hc / \lambda$$

حيث **h** هو ثابت بلانك ويساوي **6.62×10^{-27}** جول / ثانيـة ، υ تـردد الضـوء الممتص ، λ الطول الموجي للضوء ، **c** هي سرعة الضوء (**3×10^{10}** سم/ثانية)

قانون المكافئ الفوتوكيميائي (قانون إنشتاين) : Eienstein law

وينص هذا القانون علي أن " كل جزيء مشترك في تفاعل كيميائي ضوئي يأخـذ مقدار من كونتم واحد من الإشعاع المسبب للتفاعل "

فمن المعلوم أن المول الواحد يحتوي من الفوتونات علي عدد أفوجادرو **6.02×10^{23}** ويطلق علي طاقة المول الواحد من الفوتونات بالإنيشتاين .

أي أن الإنيشتاين الواحد يساوي مجموع الطاقة التي يكتسـبها عـدد أفوجـادرو مـن الجزيئات عند امتصاص كل جزيء فيه لفوتون واحد مـن الأشـعة . أي أن الطاقـة الممتصة للجزيء الواحد هي :

$$E = \frac{NCh}{\lambda}$$

وبالتعويض عن الثوابت في هذه المعادلة نجد أن :

$$E = \frac{(6.025 \times 10^{23})(6.652 \times 10^{-27})(2.908 \times 10^{10})}{\lambda}$$

$$E = \frac{1.196 \times 10^{8}}{\lambda}$$ إرج / مول

فعند قياس الطول الموجي λ بالأنجشتروم (سم $^{-8}$) فإننا نحصل علي :

$$E = \frac{10^{16} \times 1.196}{\lambda}$$ إرج / مول

ويمكن التعبير عن هذه الطاقة بالسعر أو الكيلو سعر كما يلي :

$$E = \frac{1.196}{\lambda} \times \frac{10^{16}}{10^{7} \times 4.18}$$ سعر / مول

$$E = \frac{10^{5} \times 2.859}{\lambda}$$ سعر / مول

القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية :

First and Second law of Photochemistry

القانون الأول :

وضعه كلاً من جروتس ودربير وينص علي أن " الضوء الذي يمتصه جــزيء ، يؤثر في إحداث تغير كيميائي ضوئي في ذلك الجزيء فقط " وهذا يعني أنه في جميع التفاعلات الكيميائية الضوئية نجد جزء من الضوء الممتص هو الذي يؤدي الي حدوث التفاعل الكيميائي بينما الجزء الآخر منه يتبدد علي هيئة إشعاع ضوئي أو حرارة .

القانون الثاني :

وقد سبق ذكره وهو قانون إنيشتاين للمكافئ الكيميائي الضوئي أو قانون شـــتارك – إنشتاين وينص علي :

" كل فوتون من الضوء الممتص يؤدي إلي تنشيط جزيء واحد فقــط فـــي العمليـــة الأولية من التفاعل الكيميائي " كما يلي :

$$A + h\nu \longrightarrow A^{*}$$

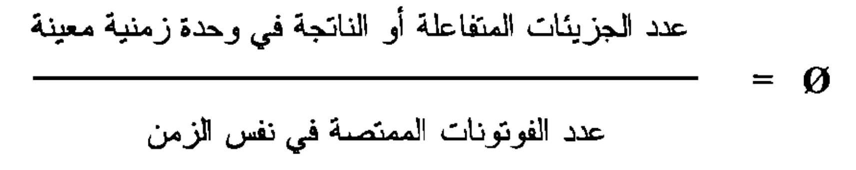
حيث A^{*} جزيء منشط نتيجة امتصاصه فوتون واحد من الضوء ($h\nu$) .

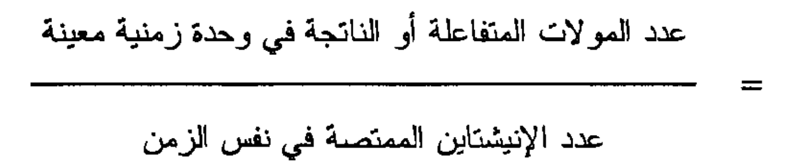
ناتج الكوانتم :

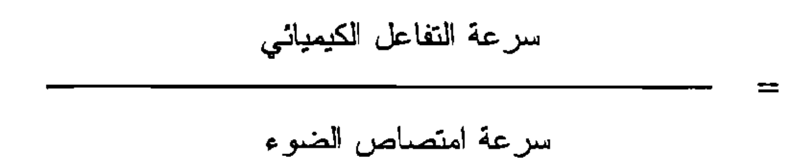
يعرف ناتج الكوانتم بأنه عدد مولات المادة الماصة للضوء التي تتفاعل من اجل كل إنشتاين ممتص من الإشعاع . وكما سبق معرفته يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلي عدد الفوتونات الممتصة واحدة . لكن النتائج العملية للقانون الثاني في الكيمياء الضوئية بينت وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي تمتص فوتون واحد لكل جزيء واحد لإعطاء جزء واحد فقط من ناتج التفاعل .

وكذلك أوضحت النتائج العملية حدوث تفاعل أكثر من جزيء واحد لكل فوتون ممتص ، أو تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص .

أي أن فاعلية التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل لآخر حسب المادة المتفاعلة والظروف التي يتم عندها التفاعل . أي أن ناتج الكم يعبر عن فاعلية أو كفاءة التفاعل ويرمز له بالرمز **Ø** أي أن ناتج الكم **Quantum yield** هو عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة لكل فوتون ممتص من الضوء أي أن :







ويمكن تعيين عدد الإنيشتاين الممتص (كمية الطاقة) بناءاً علي أن قيمة الإنيشتاين تعتمد علي طول الموجة ، ولذا نستخدم ضوء له طول موجي معين من خلال أنابيب التفريغ . وهناك جهاز يستخدم لتعيين عدد الإنيشتاين (عدد الفوتونات) ويسمي

الأكتينومتر . كما يستخدم جهاز ثرموبايل في قياس شدة الضوء المار في محلول مادة أو عدة مواد .

التحولات الفوتوكيميائية :

أذا كان لدينا ذرة A في حالتها المستقرة ، وتعرضت لإشعاع فيمكن لهذة الذرة أن تمتص كوانتم من الطاقة وترتفع إلي مستوي مثار أي

$$A + h\upsilon \longrightarrow A^{*}$$

وهذه الذرة المثارة A^{*} الناتجة يمكن أن يحدث لها ما يلي :

أ – فقد الإشعاع : أي أن الذرة A^{*} تفقد الكوانتم الذي امتصته وتعود مرة أخري إلي حالتها المستقرة أي :

$$A^{*} \longrightarrow A + h\upsilon$$

ب – حدوث الفلورة : حيث تنتقل الذرة المثارة A^{*} إلي مستوي الطاقة المستقرة وذلك علي عدة خطوات ، أي تفقد الكوانتم علي عدة مراحل :

$$A^{*} \longrightarrow A^{*`} + h\upsilon`$$

$$A^{*`} \longrightarrow A + h\upsilon``$$

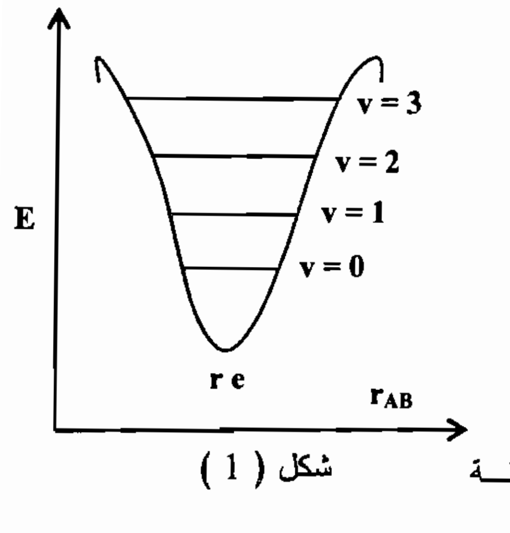
ونجد هناك أن طاقة $A^{*`}$ تكون وسط بين A ، $A^{*}$ ، وإصدار الضوء ذو التـــرددين $\upsilon`$, $\upsilon``$ المختلفين عن υ يسمي فلورة .

جـــ – الإصطدام : يمكن للذرة المثارة A^{*} أن تصطدم بذرة أخري ، وبذلك تفقد الطاقة الإلكترونية الزائدة وتتحول إلي طاقة إنتقالية للذرتين :

$$A^{*} + A \longrightarrow A + A$$

منحنيات الطاقة الكامنة Potential Energy Curves :-

عند رسم العلاقة بين الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (A B) مع المسافة بـــين نواتي الذرتين (r_{AB}) نحصل علي منحني يسمي منحني الطاقة الكامنة (شـــكل 1) فإذا فرضنا أن الحركة الإهتزازية للنواتين



شكل (1)

كما فـــي المهتز التوافقي ويكون منحنـــي الطاقـــة الكامنة علي هيئة منحني قطـــع مكافيء . وتحسب الطاقة الكامنة في هـــذه الحالة بدلالة المسافة بين النواتين كما يلي :

الطاقة الكامنة = $\frac{1}{2} r^2 K$

حيث r هي الفرق بين النواتين في الوضع العـــادي وعند حالة الإتزان أي : r – re

وK ثابت القوة ويمكن أيضاً التعبير عن طاقـــة المهتز التوافقـــي من خـــلال حـــل معـــادل شرودنجر أي :

$$E_v = h\upsilon (V + \frac{1}{2})$$

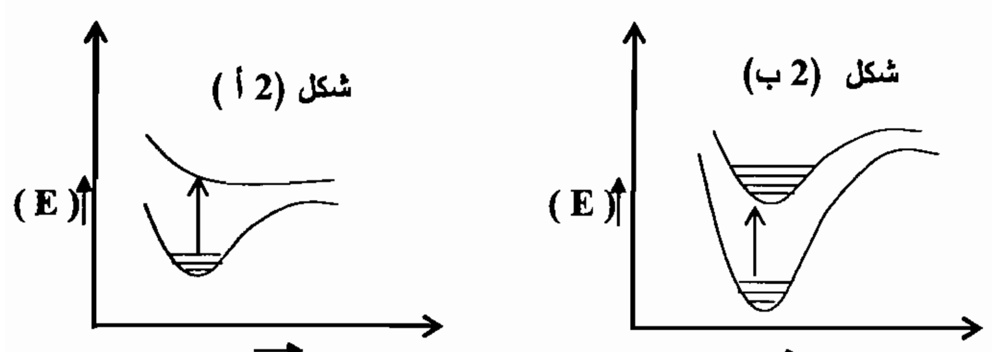
حيث V عدد كم الإهتزاز الذي يأخذ أعداداً صحيحة من الصفر ، و υ عبـــارة عـــن تردد الإهتزاز ، و h ثابت بلانك .

ولقد ثبت أن مستويات الطاقة الإهتزازية التي تلي المستوي صفر يبعد كل مستوي عن الآخر بمسافات متساوية تقابل كل منها وحدة $h\upsilon$. وأن الجزيْ لا يهتز بصورة حقيقية اهتزازاً توافقياً عندما تكون (r) كبيرة جداً أو صغيرة جداً . وتكون الزيـــادة فـــي الطاقة الكامنة أكثر تدرجاً مما هي في حالة المهتز التوافقي ويرجع ذلك إلي أن الرابطة تضعف كلما زادت (r) عن (r_e) وكذلك فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة عنـــدما تقل (r) بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربي كلما تقاربت النواتان .

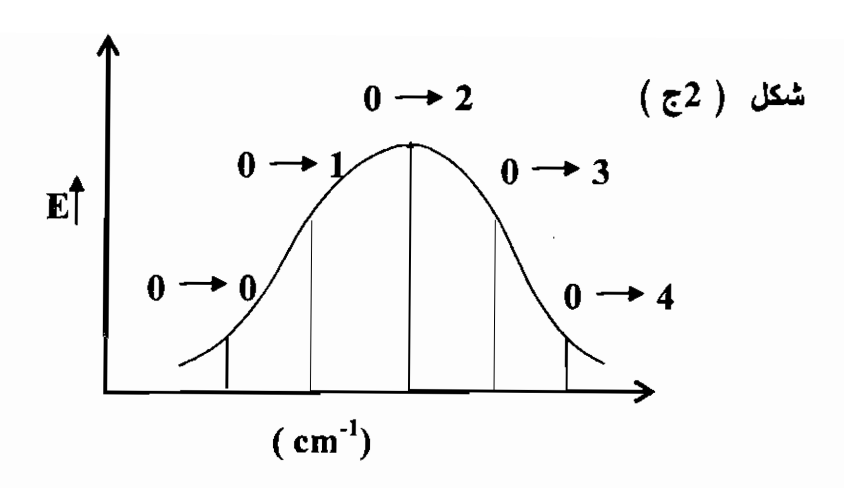
الأطياف الالكترونية وقاعدة فرانك – كوندن

-: Electronic Spectra and Franck – Condon Prinaple .

من المعلوم أن لكل مستوي طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية وأن لكل مستوي طاقة الكتروني عدد من مستويات الطاقة الدورانية وتكــون الطاقــة اللازمة للإنتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة للإنتقالات ألاهتزازية والدورانية ، لذلك فالإنتقالات بين المستويات الالكترونية قد يصـــاحبها انتقـــالات بـــين مســـتويات الإهتزاز والدوران . وحيث أن الإنتقال الإلكترونـــي يســـبب اختلافـــاً فـــي الترتيـــب الإلكتروني سواء في الحالة الأولية أو الحالة المثارة ، وهذا الإختلاف يؤدي إلي تغيـــر في المسافة بين النواتين (r) في الرابطة أثناء التفاعل . أي أن المسافة بين النـــواتين في الحالة المثارة تكون أكبر من الحالة الأولية . أي أن مستوي الطاقة الكامنة للحالـــة المثارة يقع فوق مستوي الطاقة الكامنة للحالة الأولية كما في الشكل (2 أ)

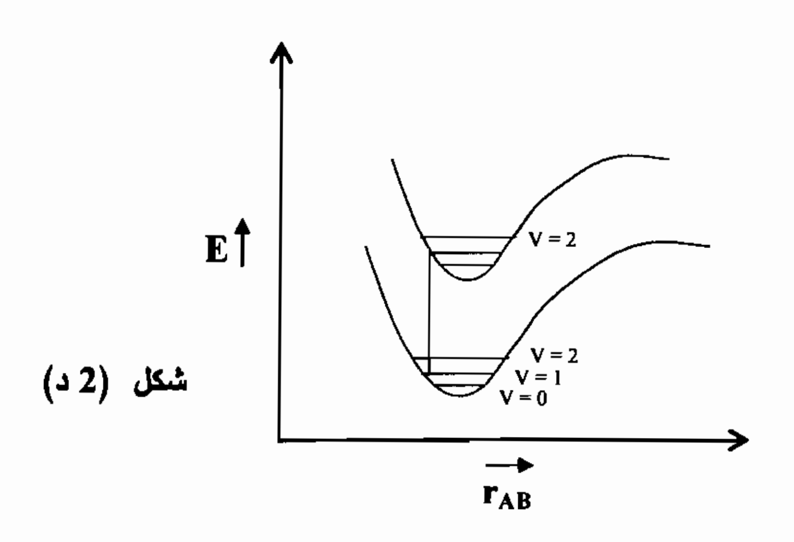


والجزيء في الحالة $\vec{r}_{AB}$ ة إما أن يكون له ترتيب إلكتروني $\vec{r}_{ABo}$ وهذا يتكلب وجود منخفض في منحني الطاقة الكامنة للحالة الأولية (شكل 2أ) ، أو يكون لـــه ترتيـــب إلكتروني غير مستقر ، وهذا يعني عدم وجود منخفض في منحني الطاقة الكامنة للحالة المثارة (شكل 2ب) ولذلك فالإنتقال الإلكتروني إلي الحالة المثارة غير المستقرة يؤدي الي تفكك الجزيء وتنتج حزمة أمتصاص مستمرة **Continuous absorption band** بينما الانتقال الالكتروني الي الحالة المثارة المستقرة يعطي طيف لحزمة واحدة ، وعند تحليل هذه الحزمة وجد أنها تتكون من خطوط متقاربة متقاربة تمثل مستويات الإهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأولية والمثارة. كما في الشكل (2جـــ) .



ويمكن تفسير الإختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الإنتقالات الإهتزازية باستخدام قاعدة فرانك – كوندن التي تنص :

" بما أن الإنتقالات الإلكترونية وسرعتها 10^{-15} ثانية هي أسرع بكثير من الحركة النووية وسرعتها 10^{-12} ثانية فإنه من الممكن القول بأن المسافات بين الأنوية في الجزيء تبقي ثابتة لا تتغير بعد الإنتقال الإلكتروني مباشرة " هذا يعنى عدم تغير سرعات وأماكن الأنوية خلال الإنتقال الإلكتروني ولذلك يمثل الإنتقال الإلكتروني بخط عمودي علي منحنيات الطاقة الكامنة في الشكل (2 أ) وبناءاً علي قانون التوزيع لبولتزمان فإن غالبية الجزئيات تحتل مستوي الإهتزاز صفر في الحالة الأولية ثم تبدأ جميع الإنتقالات الإلكترونية من هذا المستوي والشكل (2 د) يمثل رسم الدوال الذاتية الإهتزازية لقيم (0 , 1 ,2......) مع مستويات الطاقة للحالتين الأولية والمثارة ويتضح أن أعلي احتمال لوجود النواتين عندما تكون V = صفر وهو منتصف مستوي الإهتزاز ، بينما تقع الإحتمالات العظمي في الحالات الاهتزازية العليا أي عندما تكون V أكبر من صفر ، بالقرب من أطراف مستويات الإهتزاز ، لذلك يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوي الاهتزاز صفر عالياً عندما يبدأ الإنتقال من نقطة قريبة من مستوي الإهتزاز وإلي نقطة ذات احتمال عال علي مستوي الإهتزاز للحالة الإلكترونية المثارة .



شكل (2 د)

تعددية الدوران المغزلي Spin Multiplicity: [S] :-

من المعلوم أن المدارات الأولي في معظم الذرات تكون ممتلئــة ، والإلكترونـــات تكون مزدوجة ، وتدور في إتجاهين متعاكسين [↓↑] فلو أخذنا عنصر يحتوي علـــي ست إلكترونات نجد أن التركيب الإلكتروني له في الحالة العادية والحالة المثارة الأولي الأحادية والحالة المثارة الأولي الثلاثية كما يلي :

الحـــالـــة الأوليـــــــة : [أ] ـــ ـــ ـــ ↑↓ ↑↓ ↑↓ S_0

الحالة المثارة الأولي الأحادية :[ب] ـــ ـــ ↓ ↑ ↑↓ ↑↓ S_1

الحالة المثارة الأولي الثلاثيـــة :[ج] ـــ ـــ ↑ ↑ ↑↓ ↑↓ T_1

نلاحظ من الشكل السابق أن المستويات الثلاثة الأولي تكون مزدوجة أما المســتويات الثلاث الأخري فهي ضد الإزدواج . كما نلاحظ أن الإلكترون المثار عندما ينتقل مــن المدار الثالث الي المدار الرابع له وضعان ، فإما أن يكون في اتجاه معاكس للإلكترون الموجود في المدار الثالث أو يكون في نفس الإتجاه . وفي حالة وجــوده فـــي وضـــع معاكس [ب] فإن المجال المغناطيسي الناتج من أي من الألكترونين سواء الموجــود

في المدار الثالث أو الرابع يبطل المجال المغناطيسي الناتج عن الآخـر . أي أنـه لا يوجد أي تفاعل مع المجال المغناطيسي الخارجي . ويطلق علي هذه الحالـة بالحالـة الأحادية وذلك لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسـي . أما في الحالة [جـ] والتي يكون فيها دوران الإلكترونين الموجود في المـدار الثالث والمدار الرابع في نفس الأتجاه . فإن تفاعل المجال المغناطيسي لأحد الإلكترونين مـع المجال المغناطيسي للإلكترون الآخر له ثلاث إحتمالات ، فأما يزيد أو يضـعف مـن المجال المغناطيسي الخارجي ، وإما يبطل أحدهما تأثير الآخر ويطلق علي هذه الحالة بالحالة الثلاثية . وتحسب التعددية [S] لجزيء أو مركب وسطي أو جزيء مثار من المعادلة التالية :

$$S = 2s + 1$$

حيث [s] مجمـوع أعـداد الكم المغزلي لجميـع الإلكترونـات فـي الجـزيء . ومثال ذلك في الحالة الأحادية [ب] تكون s = صـفر . لأن جميـع الألكترونـات مزدوجة . حتـي الإلكتـرون المثار الموجـود في المدار الرابـع فـي وضـع مزدوج مـع الالكتـرون الموجود في المدار الثالث . لذلك فإن التعددية تساوي =1 . بينمـا في الحـالة الثلاثيـة [جـ] نجـد أن s = 1 . لذلـك فالتعدديـة تسـاوي ثلاثة .

ونلاحظ أن مستوي الطاقة للحالة الثلاثية يكون دائماً يكون أقل من مسـتوي الطاقـة للحالة الأحادية ، وذلك لبعد الألكترونين عن بعضهما ، مما يؤدي إلي نقصان التنـافر الإلكتروني بينهما .

طرق تبديد طاقة الإثارة : Dissipation of Excitation Energy :-

هناك عدة طرق لكي يفقد الجزيء المثار طاقة الإثارة التي حصل عليها في التفاعل الكيميائيى الضوئي الأول :-

$$A + h\upsilon \longrightarrow A^*$$

وهذه الطرق هي :

1- التفاعل الكيميائي :-

يفقد الجزيء المثار طاقته عن طريق التفاعل الكيميائي ، حيث يتحول إلي ناتج أو ينتج عنه شق حر يؤدي إلي تغير كيميائي من خلال العمليات الحرارية الثانوية أي :

A^* ⟵ ناتج

2- إنتقال الطاقة : Energy Tranfer :-

تنتقل الطاقة من الجزيء المثار (A^*) إلي جزيء آخر غير مثار (B) عند ظروف معينة ونتيجة للتصادم وينتج عن ذلك إثارة الجزيء (B^*) ومن أهم الشروط لذلك هي أن يكون مستوي الطاقة للجزيء (B^*) أقل من الجزيء (A^*) وأن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر (A^*) .

3- العمليات الفيزيائية الضوئية : Photophysical Processes :-

وهذه الطريقة تنقسم إلي نوعان

[أ] عمليات إشعاعية ، حيث ينطلق إشعاع ضوئي وبذلك يتخلص الجزيء من طاقة إثارته .

[ب] عمليات غير إشعاعية ، حيث لا ينطلق إشعاع ضوئي . وفيما يلي تفصيل لكلا النوعين :

أ – العمليات الإشعاعية : : Radiative Processes

$$A^* \longrightarrow A_0 + h\gamma$$

أي أن الجزيء يعود الي حالته الأولية ويفقد طاقة إثارته علـــي هيئـــة ضـــوء [hυ] ويطلق علي الإنبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيء المثار من مستوي الإهتزاز الصفر إلي حالة الإثارة الأولي الاحادية [$S^0{}_1$] بالفلورة :

$$S^{o}_{1} \longrightarrow S^{v}_{o} + h\gamma_{1}$$

بينما يطلق علي الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئ المثار من مستوي الاهتزاز الصفري لحالة الإثارة الأولي الثلاثية [T^{o}_{1}] والي الحالة الالكترونية الأساسية[S^{v}_{o}] بالفسفرة .

$$T^{o}_{1} \longrightarrow S^{v}_{o} + h\gamma_{2}$$

ونلاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان بإستمرار من مستوي الإهتزاز الصفر المثارة في الحالتين الأولي الأحادية والثلاثية علي التوالي . وذلك لأن الإنتقالات الإلكترونية في البداية تكون إلي مستويات الإهتزاز العليا لحالة الإثارة وبسرعة كبيرة (10^{-12} ثانية) . وتتوزع الجزيئات المثارة بين مستويات الإهتزاز الدنيا ويكون معظمها في مستوي الإهتزاز الصفري حسب قانون بولتزلمان للتوزيع .ويفقد الزائد عن طاقة الإهتزاز إلي الوسط المحيط علي هيئة حرارة .
ونلاحظ أيضاً أن الفلورة تحدث بين حالتين بنفس التعددية (أحادية إلي أحادية) بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية (ثلاثية إلي أحادية) . ويعتمد إحتمال الإنتقال الإلكتروني بين حالتين علي تعددية هاتين الحالتين . فيكون عالياً بين حالتين بنفس التعددية ومنخفضاً بين حالتين مختلفتين في التعددية . لذلك فإن طيف الفلورة له شدة عالية بالمقارنة بطيف الفسفرة ، وأن زمن حدوث الفسفرة (10^{-3} ثانية وإلي عدة دقائق) أطول من زمن حدوث الفلورة (10^{-10} و10^{-6} ثانية) .

ب – العمليات غير الإشعاعية :Radiationless Processes

بعض الجزيئات المثارة تنتقل إلي مستوي إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أي إنبعاث إشعاعي ، ويفقد الفائض من الطاقة سواء إلكترونية أو إهتزازية أو دورانية إلي

المحيط الخارجي علي هيئة حرارة وبذلك يطلق علي مثل هذه العملية بأنها عملية غير إشعاعية وتنقسم إلي قسمين :

القســـم الأول :

العمليات التي تحدث بين حالتين بنفس التعددية وتسمي بالتحول الداخلي ومثـــــال ذلك التحول غير الإشعاعي من [S^o_1] وإلي مستوي إهتزازي مثار للحالة الأولية

$$S^o_1 \rightsquigarrow S_o^v$$

او التحول غير الإشعاعي

$$T^o_1 \rightsquigarrow T_o^v$$

القســـم الثاني :

العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل الإنتقال غير الإشعاعي من الحالة S^o_1 وإلي مستوي إهتزازي مثار للحالة المثارة الأولي الثلاثية

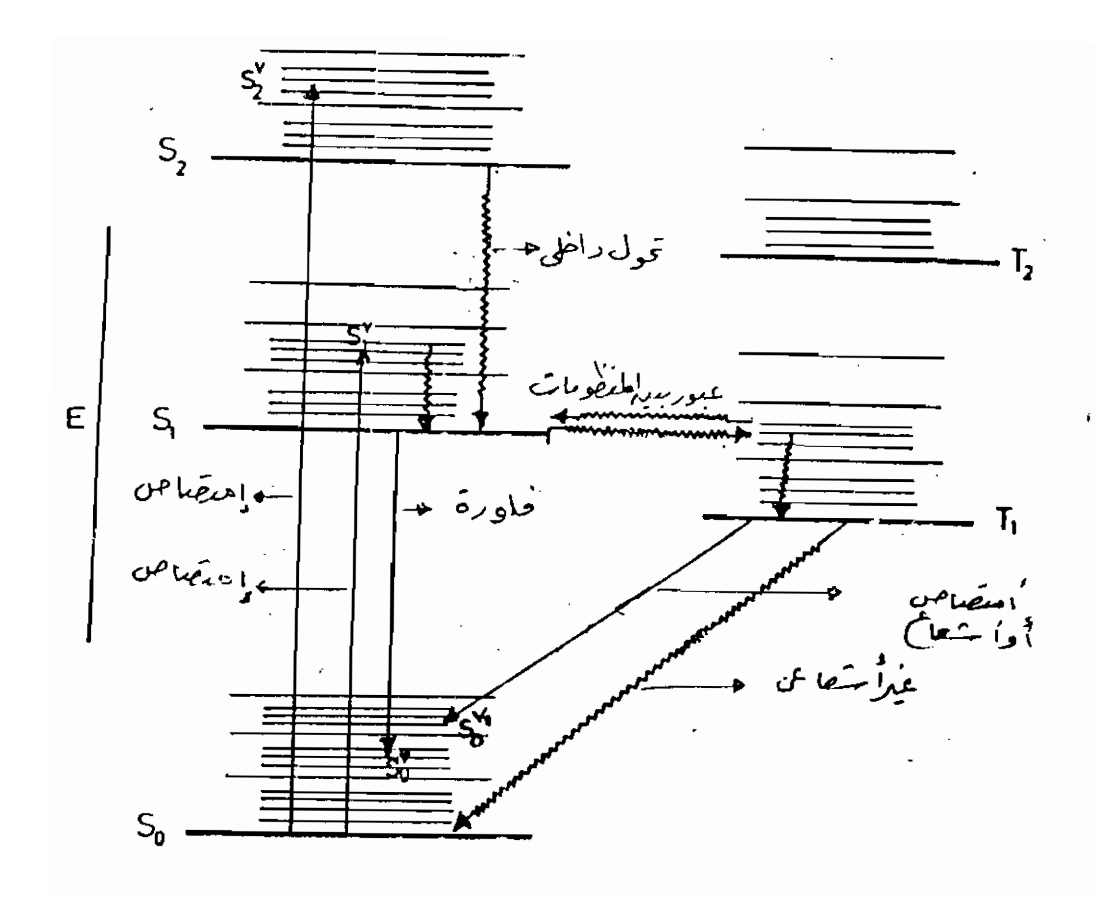
$$S^o_1 \rightsquigarrow \bar{T}^v_o$$

أو الإنتقال غير الإشعاعي

$$T^o_1 \rightsquigarrow \bar{S}^v_o$$

ويطلق علي هذه العملية غير الإشعاعية بعملية العبور بين الأنظمة . وهــذه العمليــة تكون أبطأ بكثير من عملية التحول الداخلي بسبب الدوران المغزلي الإلكتروني .

ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بمخطــط جوبلونسكي في الشكل (3) . حيث نلاحظ أن جميع عمليات الإمتصاص والإنبعـــاث الإشعاعي ممثلة بأسهم متصلة [⟵] أما العمليات غير الإشعاعية ممثلة بأســـهم متعرجة [⇝] وعمليات العبور بين الأنظمة ممثلة بأسهم متعرجة أفقية ، بينما التحولات الداخلة ممثلة بأسهم متعرجة عمودية ، والخطوط العريضة المتصلة والأفقية تمثل أقل مستويات الطاقة الإهتزازية للحالة الإلكترونية والخطوط الرفيعــة المتصــلة والأفقية تمثل مستويات الإهتزاز كما يلي :



شكل (3) مخـــطـــط بيلونســـــــكي

عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة :

Life time of Excited state , Fluorescence and phosphoresence quantum yields :-

إذا كانت الفلورة هي الطريقة التي يتخلص فيها الجزيء المثار من طاقة إثارته بعملية خمـــول فإن عمـــر الإشعاع (τ_o) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحادية (k_f) أي أن :

$$\tau_o = \frac{1}{k_f}$$

كما أن عمر الإشعاع (τ_o) يساوي عمر الحالة المثارة (τ)الذي يقدر عملياً عندما يكون ناتج كم الفاورة ($Ø_f$)يساوي واحد أي أن :

$$\tau = Ø_f \, \tau_o$$

وعندما تتم عملية الخمول بأكثر من طريقة فإن العمر الفعلي (τ) يساوي مقلـــوب ثوابت السرع المشاركة في عملية الخمول أي أن :

$$\tau = \frac{1}{\sum_{-1} K_i}$$

ونلاحظ أنه في الحالة التي يكون هناك أكثر من طريقة للخمول لجزيء واحد مثار فإن ($Ø_f$) ناتج الفلورة يكون أقل من واحد ، ويكون عمر الحالة المثارة (τ) أقل من عمر الإشعاع .

حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار :

أولاً: لدراســـة حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار (S_1) ولفهم (τ) عمر الحالة المثارة وحساب ناتج كم الفلورة نفرض أن :

عملية إثارة $\quad S_0 + h\upsilon \xrightarrow{I_o} S_1$

عملية فلورة $\quad S_1 \xrightarrow{k_f} S_0 + h\bar{v}$

إنتقال بين الأنظمة $\quad S_1 \xrightarrow{k_1^s} T_1 +$ حرارة

تحول داخلي $\quad S_1 \xrightarrow{k_2^s} S_0 +$ حرارة

تفكك أحادي الجزيئية من S_1 $\quad S_1 \xrightarrow{k_3^s}$ نواتج

عميلة الخمول $\quad Q + S_1 \xrightarrow{k_Q^s(Q)} S_0 + Q$

حيث أن I_o = سرعة امتصاص الضوء بالإنيشتاين / لتر – ثانية

k_f = ثابت سرعة الفلورة

k^s = ثابت السرعة لعملية أحادية الجزيئية من الحالة S_1

مما سبق من المعادلات يمكن كتابة سرعة تكون وخمول (S_1) كما يلي :

$$\frac{d(S_1)}{dt} = I_0 \qquad (1)$$

$$\frac{-d(S_1)}{dt} = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s \; [Q]\,)(S_1) \quad ......(2)$$

ويمكن كتابة المعادلة (2) كما يلي :

$$\frac{-d(S_1)}{dt} = (\sum_i . k_i^s)(S_1) \quad ......(2)$$

حيث أن : $(\sum_i k_i^s) = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s \; [Q]\,)$

يمكن تطبيق الحالة المستقرة علي هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة علي هذه العمليات اذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة علي (S_1) ينتج :

$$I_0 = (\sum_i . k_i^s)(S_1)$$

$$(S_1) = \frac{I_o}{\sum_i k_i^s} \qquad (3)$$

أما ناتج الكم ($\emptyset_f$) فكما يلي :

$$\emptyset_f = \frac{\text{سرعة التفاعل}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} = \frac{k_f(S_1)}{I_0}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيمة (S_1) من المعادلة (3) نحصل علي أن :

$$(\text{Ø}_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_1^s}$$

حيث Ø_f ناتج الكم في وجود المثبط Q

وحيث أن $\tau_o = 1 / k_f$ (عمر الإشعاع)

وأن
$$(\text{Ø}_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

فإن :
$$\text{Ø}_f = \tau / \tau_o$$

وفي حالة عدم حدوث أي تفاعل كيميائي ، وعدم وجود المثبط Q فإن :

$$\text{Ø}_f = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

وبقسمة المعادلة السابقة علي المعادلة

$$(\text{Ø}_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_1^s}$$

نحصل علي :

$$\frac{\theta_f}{(\theta_f)_Q} = \frac{k_f + k_1^s + k_2^s k_Q^s (Q)}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

$$= 1 + \frac{k^s_Q}{k_f + k_1^s + k_2^s} \ (Q)$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{\theta_f}{(\theta_f)_Q} = 1 + k_Q^3 \ (Q) \ \tau$$

حيث $\tau = \frac{1}{k_f + k_1^s + k_2^s}$

وهذا المقدار وهو عمر الحالة النشطة يمكن قياسه في حالة عدم وجود المثبط (Q) .

ثانياً : دراسة الجزيء في الحالة المثارة(τ_1)حيث هنـــاك عـــدة عمليـــات لتثبـــيط الجزيء النشط ، ومن هذه العمليات :

(فسفرة) $\tau_1 \xrightarrow{k_p} S_0 + h\upsilon``$

(تفاعل كيميائي) $\tau_1 \xrightarrow{k_4}$ ناتج

(بين الأنظمة) $\tau_1 \xrightarrow{k_5^1} S_0 +$ حرارة

(عملية تثبيط) $\tau_1 + Q \xrightarrow{K_Q^t (Q)} S_0 + Q^*$

حيث k_p ثابت سرعة الفسفرة ،

k^t ثابت سرعة العملية أحادية الجزيئة من الحالة τ_1

ومن المعادلات السابقة يمكن إيجاد ناتج كم الفسفرة كما يلي :

$$Ø_p = \frac{\text{سرعة الفسفرة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء نحصل علي :

$$Ø_p = \frac{k_p(\tau_1)}{\sum_i k^s{}_i\,(S_1)} \qquad \ldots.\ (1)$$

وبتطبيق الحالة المستقرة فإن سرعة تكوين τ_1 تصبح مساوية إلي سرعة تثبيط τ_1 أي أن :

$$k^s_1 (S_1) = \Sigma_j \; k^t_j(\tau_1)$$

وحيث أن

$$\sum_j k_j^t = k_p + k_4^t + k_5^t + k_Q^t$$

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل علي :

$$\frac{(\tau_1)}{(S_1)} = \frac{k_1^s}{\sum_j k_j^t}$$

وبالتعويض من المعادلة السابقة في المعادلة (1) ينتج أن :

$$Ø_p = \frac{k_p}{\sum_j k_j^t} \cdot \frac{k_1^s}{\sum_j k_j^t}$$

وبقسمة المعادلة السابقة علي المعادلة

$$(Ø_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_l k_1^s}$$

نحصل علي ناتج كم الفسفرة بالنسبة الي ناتج كم الفلورة أي أن :

$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = \frac{k_f k_p}{\sum_j + k_j^t + k_f} \quad .... \; (2)$$

وفي بعض المركبات الكيميائية لا يمكن لها أن تتخلص من الطاقة الزائدة إلا عن طريق الفسفرة في الحالة τ_1 ، وعملية العبور بين الأنظمة والفلورة هما الطريقتان الوحيدتان لتثبيط الجزيء في الحالة (S_1) لذلك فإن :

$$\sum_j k_j^t = k_p$$

والمعادلة (2) تصبح كما يلي :

$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = \frac{k_1^s}{k_f}$$

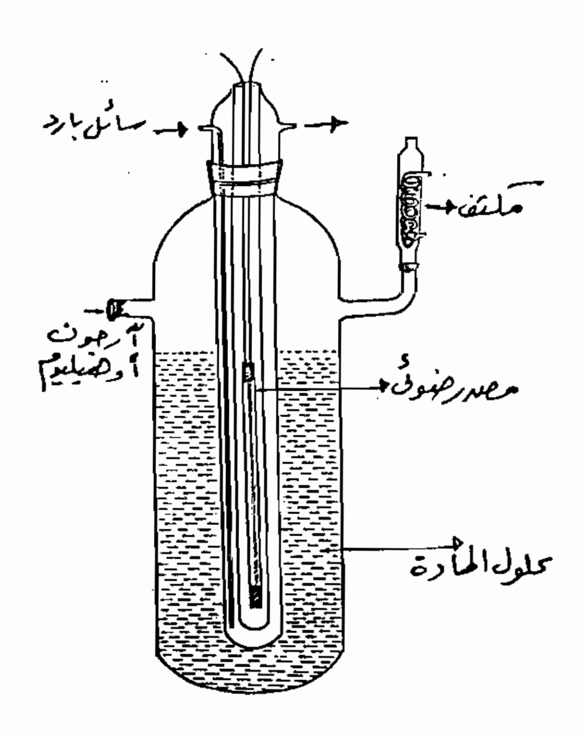
$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = k_1^s \, \tau$$

الكيمياء الضوئية العملية : Experimental photochemistry

هناك بعض المركبات الكيميائية الجديدة يصعب تحضيرها بالطرق العادية . لذلك نستخدم الكيمياء الضوئية في الحصول عليها ، أو لتعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي . ويلزم لأي تفاعل كيميائي ضوئي تعيين وتحليل طيف الإمتصاص للمادة المتفاعلة لكي يمكن إختيار مصدر الضوء المناسب للتفاعل .

<u>أولاً : تحضير المادة الكيميائية ضوئياً :</u>

يتم اختيار الضوء المناسب الذي تتعرض له المادة المتفاعلة أو محلولها في جهاز كما يلي :



وتعرض المادة المتفاعلة للإشعاع الضوئي لمدة زمنية معينة بحيث يتم الحصول علـــي أعلي نسبة من المادة الناتجة ويلاحظ أن المادة المتفاعلـــة تحـــيط بمصـــدر الإشـــعاع الضوئي ، وهناك طريقة أخري وهي إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميـــع الجهات . ونلاحظ إجراء هذه التجارب في جو خال من الأكسجين وكذلك ضرورة أن تكون المواد المتفاعلة خالية من الأكسجين وذلك نظراً لقابلية الأكسجين للتفاعـــل مـــع الحالات النشطة إلكترونياً للجزيئات المتفاعلة بالإضافة إلي أن الأكسجين يمتص الضوء الذي يكـــون الطول الموجـــي له أقـــل من 200 نانومتـــــر متفككـــاً إلـــي ذرتـــي أوكسجين كما يلـــي :

$$O_2 + h\upsilon\ (\lambda < 200\ nm) \longrightarrow 2\,O^{\bullet}$$

وقد تتفاعل ذرة الأكسجين مع جزيء الأكسجين مكونة جزيء أوزون :

$$O^{\bullet} + O_2 \longrightarrow O_3$$

وتحدث هاتين العمليتين في محلول عند درجة حرارة سائل النتروجين (196°C -) . ويكون امتصاص الأوزون بسيط في المنطقة المرئية (بالقرب مـــن 600 نـــانومتر) وبشـــدة في منطقة الأشعة فوق البنفسجيـــة (أقل من 320 نانومتر) ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه في أي من المنطقتين إلي ذرة أكسجين وجزيء أكسجين أي :

$$O_3 + h\upsilon \longrightarrow O_2 + O^{\bullet}$$

فإذا كان الضوء المستخدم في التفاعل يشمل منطقة امتصاص الأكسجين ، فإن وجـــود الأكسجين يؤدي إلي نتائج غير دقيقة .

ثانياً : تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي :

ولتعيين ميكانيكية التفاعل ، فإن ذلك يتطلب معرفة المواد الناتجة مـــن التفاعـــل وتعيينها كمياً بواسطة الطرق الكيميائية والكيفية ، وكذلك الكشف عن عمليات الفلـــورة

أو الفسفرة أو قياس عمريهما ، وأيضاً تعيين ناتج كم الفلورة أو الفسفرة كما يتطلب ذلك إجراء دراسة كمية حول تأثير الظروف المحيطة بالتجربة مثل درجة الحرارة والتركيز وشدة الضوء ونوع المذيب وغير ذلك علي ناتج الكم . وكذلك معرفة المركبات الوسطية التي تتكون أثناء التفاعل باستخدام طريقة التحلل الضوئي ، كما يجب قياس سرعة تكون النواتج ، وتحول المواد المتفاعلة وتأثير شدة الضوء عليها . ولإجراء ذلك يستعمل جهاز يتكون من :

1- مصدر ضوء (**A**) وهو عبارة عن عدة أنواع منها (أ) مصباح زئبق بضغط منخفض له شدة ضوئية **253.9** نانومتر وآخر طوله الموجي **185** نانومتر ، (ب) مصباح زئبق بضغط متوسط له شدة ضوئية من **200** نانومتر وحتي المنطقة المرئية . (جـ) مصباح زئبق بضغط عالي له شدة ضوئية من **240** نانومتر وحتي المنطقة المرئية .

2- غلاف للوقاية من خط الإشعاع ولعدم دخول إشعاع آخر من أي ضوء من الخارج (**B**) .

3- عدسة حتي يتم الحصول علي إشعاع بصورة متوازية (**C**) .

4- مرشح (**D**) للحصول علي ضوء بطول موجي واحد أو حزمة ضوئية ضعيفة . وأحياناً يسمي المرشح بالمونوكروماتور .

5- حاجز طولي به فتحة في الوسط (**E**) .

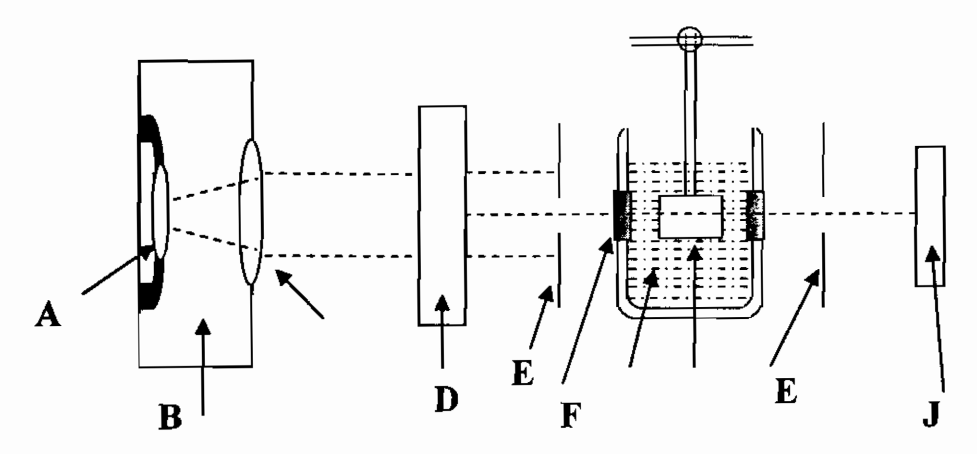
6- شباك أمامي وآخر خلفي من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم ، ويكون مصنوعاً إما من الزجاج العادي الذي يسمح بمرور الضوء حتي طول موجي **320** نانومتر ، أو من زجاج الكوارتز الذي يسمح بمرور الضوء حتي **200** نانومتر (**F**) .

7- منظم حراري لدراسة التجربة عند درجة حرارة ثابتة (**G**) .

8- خلية التفاعل تكون مصنوعة من الكوارتز أو زجاج البايركس (**H**) .

9- جهاز لقياس شدة الضوء (**J**) ومن هذه الأجهزة الترموبايل ، والراديومتر ، والخلية الضوئية ، والأنبوب الضوئي المضاعف وهو ذو حساسية كبيرة أو بإستعمال أكتينومتر كيميائي وهو عبارة عن مركب كيميائي أو محلول لمركبات

كيميائية بناتج كم معلوم ومحدد بدقـــة . ويجب أن يمتص الضوء بشدة علي مدي واسع من أطوال الموجات بما فيها طول موجـــة الضوء المستخدم في التجربـــة . ويحسب مقدار الضوء الممتص I_a من قبل الأكتينومتر الكيميائي باستخدام المعادلة : $I_a = n / Ø$ حيث n عدد المولات المتكونة أو المتفاعـــلة في الأكينومتر ، Ø ناتج الكم ، وبعد حساب I_a يمكن حساب ناتج كم أية عملية كيميائية ضوئية أخري ، والجهاز كما في الرسم التالي:



قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية :

Rate law of photochemical reaction :

1- تكوين بروميد الهيدروجين HBr

يمكن توضيح قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية من خلال تكـــوين بروميد الهيدروجين كما يلي :

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2HBr$$

حيث يتم تعريض خليط من H_2 , Br_2 للضوء في المنطقـــة المســـتمرة مـــن طيـــف امتصاص البروم والتي لها طول موجي λ [$\lambda < 600$ nm] وعند درجات حرارة ما بين 160°C الي 218°C . وتم استنتاج ما يلي :

1- أن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين تكون كما يلي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][I_a]^{1/2}}{1+k'[HBr]/[Br_2]}$$

حيث I_a هي شدة الضوء المستعمل k ، k ثابتين .

2- أن ناتج كم التفاعل Ø يزيد بزيادة درجة الحرارة وتصل قيمته الي الضعف عند درجة200°C وقيمة ناتج الكم هي :

$$Ø = \frac{I}{I_a}\ \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][I_a]^{1/2}}{1+k'[HBr]/[Br_2]}$$

ويمكن تفسير ما يحدث في هذا التفاعل من خطوات كما يلي :

1) $Br_2 + h\upsilon \xrightarrow[\text{Ia Ø2 = سرعة}]{} 2Br^{\cdot}$ (البداية)

2) $Br^{\cdot} + H_2 \xrightarrow{k_1} HBr + H^{\cdot}$

3) $H^{\cdot} + Br_2 \xrightarrow{k_2} HBr + Br^{\cdot}$ الإنتشار

4) $H^{\cdot} + HBr \xrightarrow{k_3} H_2 + Br^{\cdot}$

5) $(+M)\ Br^{\cdot} + Br^{\cdot} \xrightarrow{k_4} Br^{2}_{2}\ (+M)$ النهاية

حيث Ø ناتج الكم للعمليات الكيميائية الضــوئية الأوليــة ، k_4, k_3, k_2, k_1 ثوابــت سرعة الخطوات 2 , 3 , 4 , 5 و M جسم ثالث يساعد علي اتحــاد ذرتــي البــروم لتكوين جزيء البروم وامتصاص الزائد من الطاقة نتيجة لتكوين Br_2 .

وبناءاً علي الميكانيكية السابقة لتكوين بروميد الهيدروجين فإن سرعة تكوينة :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1[Br][H_2] + k_2[H][Br_2] - k_3[H][HBr]$$

ونظراً لصعوبة تعيين تركيز كلاً من ذرتي الهيدروجين والبروم لشدة فعاليتهـا لـذلك نستخدم طريقة الإستقرار للتعبير عن تركيز المواد الفعالة غير المستقرة بدلالة تراكيز وثوابت سرع يمكن قياسها أي أن

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2I_a\emptyset + k_2[H][Br_2] + k_3[H][HBr] - k_1[Br][H_2] - 2k_4[Br]^2[M] = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[Br][H_2] - k_2[H][Br_2] - [H][HBr] = 0$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

$$2I_a\emptyset = 2k_4[Br]^2[M]$$

أو

$$[Br] = \sqrt{\frac{I_a\theta}{M\ k_4}}$$

وللحصول علي [H] نعوض بالمعادلة السابقة نجد أن :

$$[H] = \frac{[H_2]k_1\sqrt{I_a\theta / k_4 M}}{[Br_2]k_2 + [HBr]k_3}$$

بالتعويض عن قيمة [H], [Br] في معادلة تكوين [HBr] نحصل علي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{I_a\theta}{k_4 M}\right)^{1/2} \cdot \frac{2[H_2]k_1}{1+(k_3[HBr]/[Br_2]k_2)}$$

ونلاحظ أن قانون السرعة الناتج من الميكانيكية المقترحة للتفاعل وهو القانون السـابق يكون مشابهاً لقانون السرعة الناتج عملياً حيث أن :

$$k' = 2k_1\left(\frac{I_a\theta}{k_4 M}\right)^{1/2}$$

وحيث أن تركيز [M] يظل ثابتاً فإن قانون السرعة عملياً هو :

$$k = k_3 / k_2$$

2- تكوين رابع كلوريد الكربون CCl_4 :

عند دراسة التفاعل الكيميائي الضوئي بين الكلور والكلوروفورم في الحالة الغازية في منطقة الإمتصاص المستمر لطيف امتصاص الكلور $[\lambda < 480\ nm]$ كما يلي :

$$CHCl_3 + Cl_2 + h\upsilon \rightleftharpoons CCl_4 + HCl$$

وجد أن قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k\,[Cl_2]^{1/2}\,I_a^{1/2}$$

وأن ميكانيكية هذا التفاعل تكون كما يلي :

$$1)\ Cl_2 + h\upsilon \xrightarrow{2\,\emptyset\,Ia} 2Cl^{\bullet}$$

$$2)\ Cl^{\bullet} + CHCl_3 \xrightarrow{k_1[Cl]\ [CHCl_3]} CCl_3^{\bullet} + HCl$$

$$3)\ CCl_3^{\bullet} + Cl_2 \xrightarrow{k_2[CCl_3^{\bullet}]\ [Cl_2]} CCl_4 + Cl^{\bullet}$$

$$4)\ 2CCl_3^{\bullet} + Cl_2 \xrightarrow{k_3[CCl_3]2\ \ [Cl_2]} 2CCl_4$$

وبناءاً علي الميكانيكية السابقة فإن سرعة تكوين CCl_4 هي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2\,[CCl_3^{\bullet}]\,[Cl_2] + [CCl_3^{\bullet}]^2\,[Cl_2]$$

ولإيجاد تركيز $[CCl_3^{\bullet}]$ نطبق الحالة المستقرة فنحصل علي :

$$\frac{d[CCl_3^{\bullet}]}{dt} = k_1\,[Cl][CHCl_3] - k_2\,[CCl_3^{\bullet}][Cl_2] - k_3\,[CCl_3^{\bullet}]^2[Cl_2] = 0$$

وكذلك يمكن إيجاد تركيز $[Cl]$ فنحصل علي :

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2\emptyset\,I_a - k_1\,[Cl]\,[CHCl_3] + k_2\,[CCl_3^{\bullet}]\,[Cl_2] = 0$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نحصل علي :

$$2\O I_a - k_3 [CCl^{\bullet}_3]^2 [Cl_2] = 0$$

أي أن :

$$[CCl^{\bullet}_3] = \left(\frac{2\theta\ I_a}{k_3\ Cl_2} \right)$$

وبالتعويض عن تركيز CCl_3 في معادلة السرعة لتكوين رابع كلوريد الكربون نحصل علي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\theta}{k_3} \right)^{1/2} (I_a)^{1/2} (Cl_2)^{1/2} + 2\O I_a$$

ونظراً لصغر قيمة الحد الثاني في المعادلة في الطرف الأيمن فإن المعادلة تؤول إلي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\theta}{k_3} \right)^{1/2} (I_a)^{1/2} (Cl_2)^{1/2}$$

<u>الحساسية الضوئية :</u>

هناك بعض جزيئات أو ذرات لها القدرة القوية علي امتصاص الضوء (A) ، ثم انتقال هذه الطاقة الممتصة بعملية تصادم منها الي جــزيء أو ذرة أخــري (B) لا تمتص نفس الطول الموجي للضوء الذي امتصته الذرة أو الجزيء (A) أي :

$$A + h\upsilon \longrightarrow A^{*}$$

$$A^{*} + B \longrightarrow A + B^{*}$$

$$B^{*} \longrightarrow \text{نواتج}$$

وتم تطبيق هذه الفكرة في التفاعلات الغازية حيث استخدام بخار الزئبق حيث تمتاز ذرة الزئبق نظراً لعددها الذري الكبير ولأن الإزدواج بين الدوران المغزلــي الإلكترونــي والمدار كبيراً . فعند تعرض بخار الزئبق لضوء بطول موجي 253.7 نانومتر يحدث الإنتقال الإلكتروني كما يلي :

$$^{1}Hg + h\upsilon \longrightarrow {}^{3}Hg^{*}$$

ونرة الزئبق المثارة $^{3}Hg^{*}$ يمكن أن تشع طاقة تنشيط كفسفرة أي :

$$^{3}Hg^{*} \longrightarrow {}^{1}Hg + h\upsilon \quad (\lambda = 253.7\ nm)$$

أو أن عملية الفسفرة يمكن أن تثبط وذلك بإضافة بعض الغازات حيث أن ذرة الزئبــق المثارة في الحالة الثلاثية وبسبب عدم الدوران المغزلي . فإن عملية تصادم ذرة الزئبق المثارة $^{3}Hg^{*}$ مع الجزيئات أو الذرات العادية سوف يؤدي إلي انتقال الأخيــرة الــي الحالة المثارة الثلاثية . ومن أمثلة استخدام ذرة الزئبق $^{3}Hg^{*}$ في تفاعلات الحساســية الضوئية ما يلي :

1- تفكك جزيء الهيدروجين :

$$^{3}Hg^{*} + H_2 \longrightarrow {}^{1}Hg + H^{\cdot} + H^{\cdot}$$

2- تفكك أكسيد النتروجين :

$$^{3}Hg^{*} + NO_2 \longrightarrow {}^{1}Hg + {}^{3}N_2O^{*}$$

$$^{3}N_2O^{*} \longrightarrow N_2 + O^{\cdot}$$

$$2O^{\cdot} \longrightarrow O_2$$

3- تفكك الأمونيا :

$$^{3}Hg^{*} + NH_3 \longrightarrow {}^{1}Hg + {}^{3}NH_3^{*}$$

$$^{3}NH_3^{*} \longrightarrow NH_2^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$2NH_2^{\cdot} \longrightarrow N_2H_4$$ (هيدرازين)

4- تفكك الميثان :

$$^{3}Hg^{*} + CH_4 \longrightarrow {}^{1}Hg + CH_3^{\cdot} + H^{\cdot}$$

5- تكوين البولمر :

$^{3}Hg^{*} + C_2H_2$ (إسيتين) $\longrightarrow {}^{1}Hg + {}^{3}C_2H_2^{*}$

$$C_2H_2^* \rightleftharpoons C_2H + H^*$$

$$C_2H_2^* + C_2H_2 \rightleftharpoons (C_2H_2)_2$$

$$(C_2H_2)_2 + C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 \text{ (بنزين)}$$

$$H^* + C_2H_2 \rightleftharpoons H_2 + C_2H$$

6- تحول الإوليفينات من حالة السيس الي الترانس : (Cis ⟶ trans) :

$$\underset{\text{Cis}}{\text{RHC=CHR}} + {}^3Hg^* \longrightarrow Hg + RHC^{\cdot} - C^{\cdot}HR\ (T_1) \longrightarrow \text{Cis}_ + \text{trans}_\ (S_o)$$

7- تفكك الكحولات الأولية :

$$CH_3OH + {}^3Hg^* \longrightarrow CH_3O^{\cdot} + H^{\cdot} + {}^1Hg$$

8- تفكك الكيتونات والألدهيدات :

$$CH_3COCH_3 + {}^3Hg^* \longrightarrow C^{\cdot}H_3 + CH_3O^{\cdot} + {}^1Hg$$

وهناك بعض العناصر الأخري التي تسلك سلوك الزئبق مثل الكادميوم والزنك والصوديوم ، أما في المحاليل فيستخدم البنزوفينون والنفثالين والإنثراسين .

التفاعلات الكيميائية الضوئية : Photochemical Reactions

1- تفكك يوديد الهيدروجين HI :

من خواص جزيء يوديد الهيدروجين بأن له طيف مستمر في مدي الطول الموجي من (207 – 282 نانومتر) ويكون التفاعل في منطقة الطيف المستمر كما يلي :

$$2HI + h\nu \longrightarrow H_2 + I_2$$

وقد تم معرفة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلي :

$$1)\ HI + h\upsilon\ (\lambda < 260\ nm) \longrightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$$

$$2)\ H^{\bullet} + HI \longrightarrow H_2 + I^{\bullet}$$

$$3)\ I^{\bullet} + I^{\bullet}\ (M) \longrightarrow I_2 + M$$

2- تفكك الأمونيا NH_3 :

في هذه الحالة نحتاج الي ضوء موجته أقل من 250 نانومتر . نظراً لقوة الرابطة بين النتروجين والهيدروجين . ووجد أن تفكك الأمونيا كتفاعل كيميائي ضوئي كما يلي :

$$2NH_{3(g)} + h\upsilon\ (h = 210\ nm)\ N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

وقد اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل وهي :

$$1)\ NH_{3(g)} + h\upsilon \longrightarrow NH_2^{\bullet} + H$$

$$2)\ NH_2^{\bullet} + H \longrightarrow NH_3$$

$$3)\ H + H \longrightarrow H_2$$

$$4)\ NH_2^{\bullet} + NH_2^{\bullet} \longrightarrow N_2H_4$$

$$5)\ N_2H_4 + H^{\bullet} \longrightarrow NH_3 + NH_2^{\bullet}$$

$$6)\ NH_2^{\bullet} + NH_2^{\bullet} \longrightarrow N_2 + 2H_2$$

3- تفكك رباعي كاربونيل النيكل $Ni(CO)_4$

يتفكك رباعي كاربونيل النيكل في محلول رابع كلوريد الكربون CCl_4 الي النيكل وأول أكسيد الكربون بواسطة الضوء له طول موجي من 301 – 366 نانومتر . كما يلي :

$$Ni(CO)_4 + h\upsilon \longrightarrow Ni + 4CO$$

واقترحت الميكانيكية التالية :

$$1)\ Ni(CO)_4 + h\upsilon \longrightarrow Ni(CO)_3 + CO$$

$$2)\ Ni(CO)_3 \longrightarrow Ni + 3CO$$

$$3)\ Ni(CO)_3 + CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

4- تفكك أول أكسيد الكربون :

يتفكك أول أكسيد الكربون بواسطة الضوء الذي له طول موجي حوالي **150** نـــانومتر ووجد أن ميكانيكية هذا التفاعل هي :

$$1)\ CO + h\upsilon\ (\lambda = 130\ nm) \longrightarrow CO^{*}$$

$$2)\ CO^{*} + CO \longrightarrow C + CO_2$$

$$3)\ C + CO \longrightarrow C_2O$$

$$4)\ C_2O + CO \longrightarrow C_3O_2$$

5- تفكك الأسيتون :

يتفكك الأسيتون عند تعرضه لضوء له طول موجي **313** نانومتر بحيث يكون الأسيتون في الحالة البخارية ويتفكك الي أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض من الميثان وثنائي الأسيتيل $(CH_3CO)_2$.

تأثير درجة الحرارة علي تفكك الأسيتون :

أ- اجراء التفاعل عند درجة حرارة **120°C**

يتكون أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض الميثان كما يلي :

$$1)\ CH_3COCH_3 + h\upsilon\ (313\ nm) \longrightarrow CO + 2CH_3^{\bullet}$$

$$2)\ 2CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$$

$$3)\ CH_3^{\bullet} + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3COCH_2$$

ب- اجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من 120°C

في هذه الحالة يقل كمية أول أكسيد الكربون ويتكون ثنائي الأسيتيل ($(CH_3CO)_2$) كما يلي :

$$1)\ CH_3COCH_3 + h\upsilon\ (313\ nm) \longrightarrow CH_3CO^{\cdot} + CH_3^{\cdot}$$

$$2)\ CH_3CO^{\cdot} + CH_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3COCOCH_3$$

$$3)\ C^{\cdot}H_3 + CH_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3COCH_3$$

ج- اجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلي من 120°C

يتفكك شق الأسيتيل الحر الي أول أكسيد الكربون وشق الميثيل الحر بالإضـافة الـي الخطوات السابقة التي تمت في حالة اجراء التفاعل عند درجة حرارة اقل من **120°C**.

التصوير الفوتوغرافي :

تستخدم في التصوير صفيحة بلاستيكية أو زجاجية مطلية بمسـتحلب مـن مـادة حساسة للضوء مثل بروميد الفضة أو خليط من بلورات بروميد الفضة ويوديد الفضة ، ويتكون هذا المستحلب من بلورات بروميد الفضة المعلقة في كحول جيلاتيني وحتي يتم الحصول علي ورق له حساسية خاصة ، يضاف الي هذا المستحلب بعض المركبـات الكيميائية الخاصة .

والعملية الكيميائية الضوئية الأساسية في تكوين الصورة علي هذه الصـفيحة ، هـي تحويل بروميد الفضة الي فضة أي أن :

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$$

وتعتمد عملية التصوير (تكوين الصور) علي المدة الزمنية التي تعرض فيها الصفيحة الي الضوء بواسطـة آلة التصوير ، فإذا تعرضت الصفيحة لفترة زمنية طويلة فيتحول بروميد الفضة الي فضة ولا تتكون أي صورة ، لهذا لابد من تعريض الصفيحة للضوء لفترة قصيرة جداً حتي يتحول جزء من بروميد الفضة الي فضة مكوناً صـورة غيـر

مرئية ، ثم بعد ذلك توضع الصفيحة في محلول مادة مختزلة مثـــل الهيــــدروكينون أو أوكزلات الحديدوز لفترة معينة حتي يتحول جزء إخر من بروميد الفضة الـــي فضـــة وهذه العملية لابد أن تكون سريعة حتي لا تترسب جميع الفضة فهذه العمليــة تســمي بعملية الإختزال ثم تأتي بعد ذلك عملية تثبيت الصورة وتتم بإذابــة بروميـــد الفضـــة المتبقي علي الصفيحة وذلك بوضعها في محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، أي تتكـــون صور للفضة المترسبة وبنسب تعتمد علي مقدار الضوء عليها ويصبح بعد ذلك الفــيلم معد للطبع .

<u>كيفية تكون الصورة :</u>

تتكون الصورة بناء علي أن التفاعل الكيميائي الضوئي هــو تكـــوين ذرة البـــروم والكترون بفعل الضوء الساقط كما يلي :

$$Br^- + h\upsilon \longrightarrow Br^\bullet + e^-$$

وهذا الإلكترون اما ان يتحد مع ذرة البروم فيتجه التفاعل في الاتجاه العكســـي ، أو ان يسير خلال الشبكة البلورية فيقع في منطقة تشوه تحتوي علي ايون الفضة فيتحد معــه مكوناً ذرة فضة . وتعرف هذه الذرة بالبقعة الممهدة للصورة كما في الشكل التالي :

e^- Ag_2

حيث أن $\ominus$ = Br و $\overset{+}{\bullet}$ = Ag^+ و $\bullet$ = Ag

وهذا الشكل هو مخطط شبيكة بروميد الفضة علي بعدين يوضح كيفية تكون الصـــورة الجزيئية

ويكون التفاعل كما يلي :

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

بحيث تكون ذرة الفضة غير مستقرة أي أنها ممكنة التحول الي ايون مرةأخري كما هو بالشكل . والخطوة الثانية في تكوين الصورة تحدث عندما يصل الكترون إخـــر الـــي البقعة الممهدة للصورة أو بالقرب منها بحيث تتكون ذرة فضة أخري وعند ذلك تتكون الصورة أي :

$$Ag + Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_2$$

والخطوة الثالثة هي اتحاد Ag_2 مع ايون فضة مجاور مكوناً الأيون غير المستقر وهذا بدوره يتحد مع الإلكترون الثالث الذي يصل الي المنطقة أي :

$$Ag_2 + Ag^{+} \longrightarrow Ag_2^{+}$$

$$Ag_3^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_3$$

ثم يتحد Ag_3 بعد أن يستقر مع أيون فضة آخر مكوناً الأيون المستقر الهرمـــي Ag_4 وهو الصورة الكامنة .

$$Ag_3 + Ag^{+} \longrightarrow Ag_4^{+}$$

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

إذا علمت أن الطاقة الضوئية اللازمة لإنبعاث الإلكترونات من سطح أحد المعـــادن ذات طول موجي **350 nm** . احسب الطاقة الحركية للإلكترونات في المنطقة من سطح نفس المعدن إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجي قدرة **240 nm** .

الحـــــل :

$$\frac{1}{2} m_e V^2 + W_o = h\,\nu = \frac{1}{2} m_e V^2 = \text{الطاقة الحركية}$$

$$W_o = \text{الطاقة اللازمة لأزاحة الالكترون} \quad ، \quad h\,\nu = \text{طاقة الفوتون}$$

$$E_{350} = \frac{6.6 x 10^{-27} x 3 x 10^{10}}{3500 x 10^{-8}\, cm} = 5.6 \times 10^{-12} \quad \text{erg / quanta}$$

$$E_{240} = \frac{6.6 x 10^{-27} x 3 x 10^{10}}{2400 x 10^{-8}\, cm} = 8.25 \times 10^{-12} \quad \text{erg / quanta}$$

$$W_o = 5.66 \times 10^{-12} \quad \text{erg / quanta}$$

ولكن

$$h\,\nu = 8.25 \times 10^{-12} \quad \text{erg / quanta}$$

$$K.E = (8.25 - 5.66) \times 10^{-12} = 2.59 \times 10^{-12} \quad \text{erg / quanta}$$

وهذه الكمية هي الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن عند إشـــعاعه بطاقة ذات طول موجي قدرة **240 nm** .

مثال (2)

أوجد وعامل الأمتصاص (**E**) لمذاب في محلول مقدار إمتصاصه **50%** مـــن الضوء الساقط الموجه من مصدر ضوئي احادي اللون بحيث أن طول المسار الضوئي

داخل خلية الإمتصاص يساوي (1 cm) وأن تركيـز المذاب في المحلـول يسـاوي (0.1 M) .

الحـــل :

من قانون بير – لمبرت

$$\frac{I}{I_o} = 10^{ECl}$$

$$\text{Log}\frac{I}{I_o} = ECl$$

حيث **E** تعبر عن معامل الأمتصاص المولي ، فإذا إمتص **50%** من الضوء السـاقط فإن الضوء للخارج يساوي **50%** أيضاً لذا نجد أن :

$$\text{Log}\frac{100\%}{50\%} = E \times 0.1 \times 1$$

$$\therefore \text{Log } 2 = 0.1\ E$$

$$E = \frac{0.31}{0.10} = 3.1 \quad \text{Litrs} \quad \text{mole}^{-1} . \text{cm}^{-1-} .$$

مثال (3)

وجد أن حاصل الكم لتجزؤ بخارالأسيتون يساوي **1** في جميع الأطـوال الموجيـة للشعاع الممتص وفي درجة حرارة **150°C** . ما هي كمية الأسيتون بالجرامات التـي تتجزأ لكل جول من الشعاع الممتص الذي طوله الموجي **254 nm** .

الحـــل :

$$Ø = \frac{\text{عدد مولات الأسيتون المتجزأ ولكل سم}^3 \text{ لكل ثانية}}{\text{عدد الأينشتاين الممتصة لكل سم}^3 \text{ لكل ثانية}}$$

حيث Ø تمثل تجزؤ بخار الأسيتون ، وبما أن طاقة الأشعاع الذي طوله الموجي **254 nm** تبلغ :

$$E = h\,\frac{C}{\lambda} = \frac{(6.6\,x\,10^{-27}\,erg/\sec/quanta)\,x\,3\,x\,10^{10}\,cm/sce}{2540\,x\,10^{-8}\,cm}$$

$$= 0.078 \;\; erg/quanta$$

ولما كان الشعاع الممتص يساوي (جول واحد) ويساوي 10^{-7} **erg** وهذا بدوره يعبر عن مجموع الطاقة الممتصة إثناء الإشعاع لذلك فإن عدد الفوتونات الممتصة **(quanta)** يساوي مجموع الطاقة الممتصة مقسوماً علي الطاقة الممتصة من قبل جزيئة واحدة وتساوي طاقة الفوتون الممتصة :

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{10^{7}\,erg}{0.078\,x\,10^{10}\,erg\;/quanta}$$

ولما كان الأينشتاين الواحد = عدد أفوجادرو من الجزيئات لذلك :

$$\text{عدد الأينشتاين} = \frac{\text{عدد الفوتونات}}{\text{عدد أفوجادرو}}$$

$$= \frac{1.28\,x\,10^{18}\;\;quanta}{6.03\,x\,10^{23}\,quanta/Einstein} = 0.212 \times 10^{-5}\ \text{Einstein}$$

$$\therefore\ \text{Ø} = 1 = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيتون المتجزأ}}{\text{عدد الأينشتاين الممتصة}}$$

$$1 = \frac{X\,mole}{0.212\,x\,10^{-5}} \qquad \therefore X = 0.212 \times 10^{5}\ \text{mole / Einstein}$$

ويساوي عدد مولات الأسيتون المتجزئ . وحيث أن :

$$\text{عدد المولات} \quad (X) \equiv \frac{\text{الوزن (جرام)}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{\text{الوزن (جرام)}}{58}$$

$$\therefore X = 0.212 \times 10^{-5} =$$

أي أن الوزن = 12.296×10^{-5} جرام .

<u>مثال (4)</u>

سلط شعاع ضوئي ذو طول موجي قدرة **254 nm** علي خلية تحتوي علي محلول حجمة 10سم^3 من حمض السيناميك تركيزة **0.049 M** ممزوجاً مع (**0.1 M**) من مادة فوسفات اليورانيل وبعد إمتصاص **0.8×10^8** إرج من الإشعاع ، وجد أن تركيز حامض السيناميك قد إنخفض إلي (**0.038 M**) . إحسب حاصل الكم ، **Ø** ، للتجزؤ الضوئي لحمض السناميك .

<u>الحــــــل :</u>

$$E = h\,\frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.6 \times 10^{-27}\ erg\ \ / quanta) \times 3 \times 10^{10}\ cm/\sec}{2540 \times 10^{-8}\ cm}$$

$$= 0.078 \times 10^{-10}\ \ \text{erg / quanta}$$

ولما كان :

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{\text{الطاقة الكلية}}{\text{طاقة الفوتون}}$$

$$= \frac{8.0 \times 10^{8}}{7.8 \times 10^{-12}\ erg / quanta}$$

$$= \frac{1.03 x 10^{20} \quad quanta}{6.03 x 10^{23} \; quanta / Einstein} \qquad = 0.16 \text{ x } 10^{-3} \text{ Einstein}$$

لذا فإن عدد المولات المتفاعلة لكل لتر من الحلول يساوي

$$(0.049 - 0.038) \times \frac{10\, ml}{1000\, ml} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mole / litere}$$

$$Ø = \frac{\text{عدد المولات المتجزئة}}{\text{عدد الأينشتاين الممتصة}}$$

$$Ø = \frac{1.1 x 10^{-4}}{1.61 x 10^{-4}} = 0.65$$

مثال (5)

تم توجيه ضوء ذي طول موجي معين الي خلية الإمتصـــاص ذات ممـــر ضـــوئي يساوي **0. 5 Cm** فإذا علمـــت أن شدة الضوء النافذ يساوي **0.25** من الضوء الساقط علي الخلية . إحسب كمية الأمتصاص المولارية للمادة المذابة .

الحـــــل :

طبقاً قانون بير – لامبرت

$$\frac{I_o}{I} = 10^{\,ECl}$$

شدة الضوء الساقط = I_o ، شدة الضوء النافذ = $I = 0.25$

$$\frac{1.0}{0.25} = 10^{\,E \text{ x } 0.01 \text{ x } 0.5}$$

$$\text{Log } \frac{1.0}{0.25} = E \text{ x } 0.01 \text{ x } 0.5$$

$$\text{Log } 4.0 = E \text{ x } 0.005 \qquad \therefore 0.69 = EX \; 0.005$$

$$E = \frac{0.69}{0.005} = \frac{690}{5} = 158 .$$

مثال (6)

وجد أن حاصل الكم لتجزء بخار يوديد الهيدروجين يساوي **2 = Ø** . ما هــو عــدد المولات من يوديد الهيدروجين التي تتجزأ عند إمتصاص طاقة ضوئية قــدرها واحــد **KJ** من أشعة ساقطة بطول موجي قدره **(253.7)** .

الحـــــل :

الطاقة الممتصة من قبل مول واحد من يوديد الهيدروجين تساوي

$$E = h\,\frac{C}{\lambda} = \frac{(6.03 x 10^{23})(6.62 x 10^{-24})(3.0 x 10^{8})}{2573 x 10^{-8}}$$

$$= 471.6 \text{ KJ / mole}$$

كذلك فإن عدد الأينشتاين الممتصة من قبل مول واحد من **HI** هو :

$$\text{عدد الأينشتاين} = \frac{\text{الطاقة الكلية}}{\text{طاقة الفوتون الواحد}}$$

$$= \frac{1 KJ}{471.6 KJ}$$

ولما كان

$$Ø_{HI} = \frac{\text{عدد الجزيئات من (HI) المتجزئة (مولات)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}} =$$

$$\frac{2}{471.6} = 4.24 \times 10^{-3}$$

والتي تمثل عدد مولات يوديد الهيدروجين المتجزئة لكل **KJ** من الأشعة الممتصة

مثال (7)

أذا كان حاصل الكوانتم (الكم) الخاص بتجزؤ يوديد الهيـــدروجين إلـــي غـــازي الهيدروجين H_2 واليود I_2 يساوي (2) وفي درجات حرارية عالية حسب المعادلة :

$$2\,HI \xrightarrow{h\nu} H_2 + I_2$$

ضع ميكانيكية مناسبة للتفاعل السابق وبرهن من هذه الميكانيكية أن حاصل الكم لهــذا التفاعل الكيميائي الضوئي يساوي (2) .

الحـــــل :

الميكانيكية المقترحة هي :

$$HI + h\nu \longrightarrow I + H$$

$$I + HI \longrightarrow I_2 + H$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

ومن حاصل جمع طرفي المعادلات الثلاث أعلاه نحصل علي :

$$2HI + h\nu + I + 2H \longrightarrow I + 2H + I_2 + H_2$$

$$2HI + h\nu = I_2 + H_2$$

ومن المعادلة الإخيرة نستنتج أن إمتصاص فوتون واحد ($h\nu$) من الطاقة الضـــوئية يؤدي الي تجزؤ جزيئين من مركب **HI** لكي يعطي جزيئة يود وجزيئـــة هيـــدروجين وبهذا يمكن البرهنة بأن حاصل الكم لهذا التفاعل الضوئي يساوي **2** :

$$\text{Ø}_{HI} = \frac{\text{عدد الجزيئات المتجزئة من } (HI)}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\text{Ø}_{HI} = \frac{2}{1} = 2 .$$

" الأسئلــــة "

1- إشرح مع الأستنتاج قانون – لامبرت – بير ؟

2- أذكر مع الشرح قانون المكافئ الفوتوكيميائي (إينشتاين) ؟

3- إشرح القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية ؟

4- بين ما الذي يحدث لذرة مثارة A^* ؟

5- إشرح مع الرسم منحنيات الطاقة الكامنة ؟

6- إكتب مذكرات عن الأطياف الألكترونية وقاعدة فرانك-كوندن ؟

7- بين بالشرح المقصود بتعددية الدوران المغزلي ؟

8- تكلم بالتفصيل عن الطرق المختلفة لتبديد طاقة الأثارة ؟

9- أكتب ما تعرفة عن عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة ؟

10- بين حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار ؟

11- إشرح كيف يمكن تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي ؟

12- وضح كيف يمكن إستنتاج قانون السرعة للتفاعلات التالية :

أ – تكوين بروميد الهيدروجين .

ب – تكوين رابع كلوريد الكربون .

13- إشرح ما الذي يحدث للتفاعلات الضوئية الآتية :

أ – تفكك يوديد الهيدروجين .

ب – تفكك الأمونيا .

ج – تفكك رباعي كاربونيل النيكل .

د – تفكك الأسيتون .

15- بين بالشرح كيفية تكوين الصورة ؟

الباب السادس
الكيمياء الكهربية

الباب السادس

" الكيمياء الكهربية "

Electrochemistry

مقدمـــــة :

تهتم الكيمياء الكهربية بدراسة الموصـــلات الأيونيـــة ، وإنتقـــال الشـــحنة بـــين الموصلات الأيونية والإلكترونية ، ودراسة إنتقال الشحنة بين الموصلات الإلكترونيـــة مثل المعادن والموصلات الأيونية يسمي علم الأقطاب ، فمثلاً إذا كان لدينا قطعة مـــن الخارصين في محلول مائي من كلوريد الزنك . فنجد أن المحلول والمعدن يحتوي كل منها علي أيونات الزنك Zn^{2+} التي يمكنها الإنتقال بينهما أي بين الصلب والســـائل . مما يؤدي إلي تكوين فرق جهد كهربائي بين الصلب والسائل . ويمكن تقسيم المواد من حيث توصيلها للتيار الكهربي إلي أربع مجموعات هي :

1- الموصلات :-

وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن .

2- المواد العازلة :-

وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربي بسهولة ، وهي مركبات تحتوي علي روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسليكات .

3- أشباه الموصلات :-

وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة .

4-الأليكتروليتات :-

وهي مواد توصل التيار الكهربي ولكنها تتحلل به ، كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء

نظريـــــة نرنست :-

أوضح نرنست أنه عند وضع قضيب من النحاس **Cu** في الماء النقي فأن بـــعض

ذرات النحاس ستترك ألكتروناتها وتصبح في الماء كأيونات النحـــاس Cu^{++} وبـــذلك تزداد الشحنات السالبة علي القطب المعدني ويتكون فرق فـــي الجهـــد بـــين المعـــدن والمحلول . ثم نجد جزءاً من هذه الأيونات في المحلول تعود مرة أخري الي القطـــب وتسترد الكتروناتها وتصبح ذرات نحاس تترسب علي المعدن . وسوف يحـــدث حالـــة إتزان أيوني زنلك عندما يكون عدد أيونات النحاس التي تعود إلـــي القطـــب وتصـــبح ذرات نحاس يساوي عدد ذرات النحاس التي تتحول في المحلول الي أيونات أي أن :

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

وعلي ذلك فإن :

$$K = \frac{a\,Cu^{++}}{a\,Cu} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

حيث **K** = ثابت الأتزان ، **a** = الفاعلية لكل من المواد المتفاعلة والناتجـــة مـــن التفاعل .

وهناك علاقة بين ثابت الأتزان الأيوني وبين التغير في الطاقة الحرة كما يلي :

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ \ln k \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

حيث :

ΔF = التغير في الطاقة الحرة .

ΔF° = التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

R = الثابت العام للغازات .

T = درجة الحرارة المطلقة .

وطبقاً للديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة يساوي مقدار الشغل الكهربي أي أن :

$$\Delta F = -\,n\,F\,E \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

حيث

n = عدد الالكترونات المنتقلة إثناء التفاعل .

F = عدد فارادي ويساوي **96.496** كولم .

E = الجهد الكهربي بالفولت .

وعلي ذلك فإن :

$$\Delta F^{\circ} = - n F E_o \quad .... \quad (5)$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة رقم (3) وبالتعويض عن الطاقة الحرة ΔF وكـــذلك ΔF° نجد أن :

$$- nFE = - n F E_o - RT \ln \frac{a Cu^{++}}{a Cu}$$

أي أن :

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a Cu^{++}}{a Cu}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيم الثابت العام للغازات وعدد فارادي . أي أن :

$$E = E_o - \frac{2.303(8.314)T}{(n)(96.496)} \text{ Log } \frac{a Cu^{++}}{a Cu}$$

وبالتعويض عن درجة الحرارة بـــ **298** كفلن فإن

$$E = E_o - \frac{2.303(8.314)(298)}{(n)(96.496)} \text{ Log } \frac{a Cu^{++}}{a Cu}$$

$$\therefore \quad E = E_o - \frac{0.0592}{n} \text{ Log } \frac{a Cu^{++}}{a Cu}$$

أو

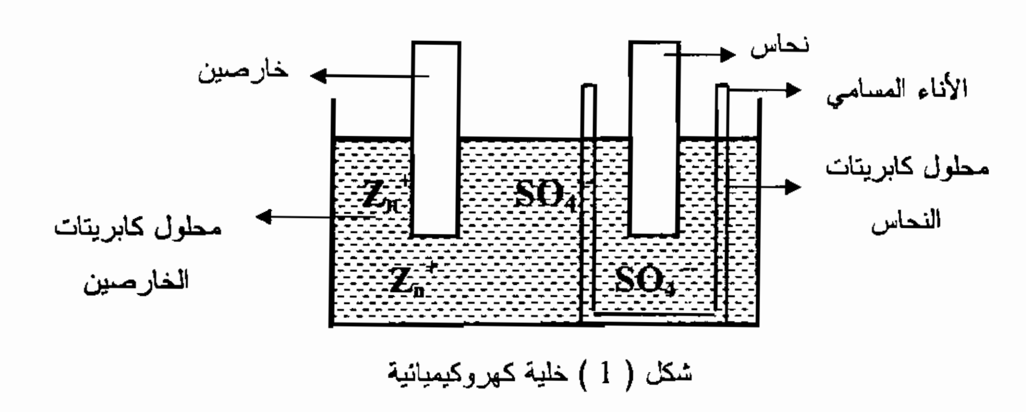
$$E = E_o - \frac{0.0592}{n} \text{ Log } K$$

وهذه المعادلة تسمي معادلة نرنست .

جهـــــد القطب :-

تتكون الخلية الكهروكيميائية من قطبين . الأول عبارة عن إناء مسامي يحتوي علي قطب نحاس في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء أكبر يحتوي علي قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين كما في شكل (1) .

وحيث أن الأيونات الموجبة الموجودة في الأقطاب المعدنية دائمة الحركة . وعندما تكتسب كمية من الطاقة فإن هذه الأيونات تترك المعدن ومن ثم يتكون عليه عدد من الإلكترونات . ومثال ذلك أيون الخارصين الذي يترك القطب المعدني وعليه زوج من



شكل (1) خلية كهروكيميائية

الإلكترونات ثم تنجذب بعض أيونات الخارصين الي القطب السالب وتترسب عليه ، وهكذا قطب النحاس الموجود في محلول يحتوي علي أيونات النحاس . فإننا نجد أن أيونات النحاس تميل بشدة الي الترسيب أكثر من ميلها الي البقاء في المحلول . أي أن النحاس يصبح مشحوناً بشحنه موجبة .

وهذه الظاهرة التي تزداد فيها قابلية المعدن للذوبان وذلك بإنخفاض تركيز أيوناته من المحلول الموجود فيه . وعند إنتقال أيونات المعدن الموجبة الي المحلول تتكون علي سطحه شحنة سالبة . وتزداد كمية هذه الشحنة وذلك بزيادة قابلية ذوبان المعدن . ويؤدي هذا الإنتقال الي تكوين جهد كهربائي .

وترتبط قيمة هذا الجهد الكهربائي بنوع المعدن وتركيزه ، درجة حرارة المحلول . وعملية ذوبان قطب الخارصين تكون كما يلي :

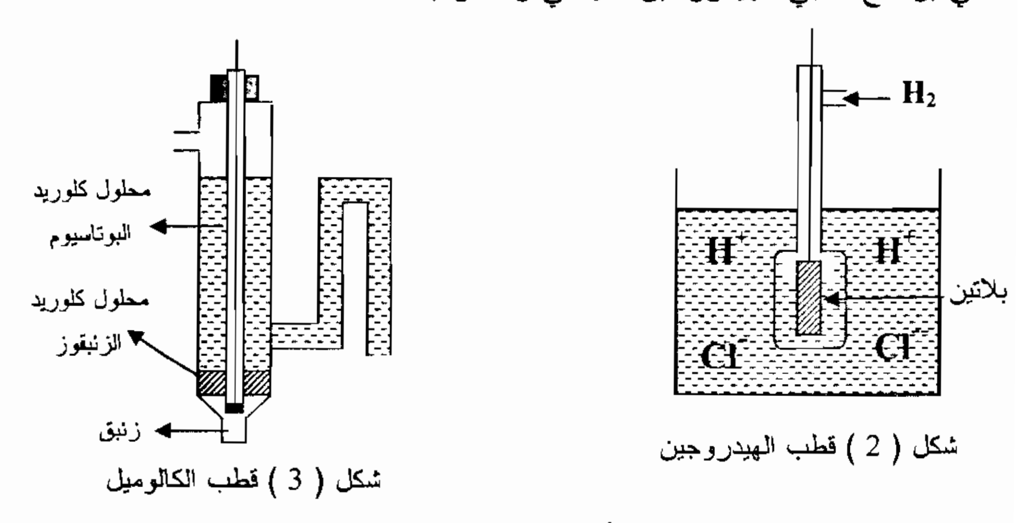
$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

كما أن عملية ترسيب النحاس تكون كما يلي :

$$Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

جهـــــد القطب القياسي :-

هو ذلك الجهد الناتج عندما تكون فاعلية المكونات الموجودة وحدة واحدة . ولقـــد تم إختيار قطب الهيدروجين ، قطباً قياسياً . وذلك لأن قيمة جهد القطب القياسي لقطب الهيدروجين واحدة عند جميع درجات الحرارة . ويتكون قطب الهيدروجين القياسي من قطب الهيدروجين محاط بغاز الهيدروجين عند ضغط جوي واحد . وموجود في محلول يحتوي علي أيونات الهيدروجين عند فاعلية مقدارها وحدة واحدة . حيث يمـــرر غـــاز الهيدروجين علي قطب من البلاتين مغطي بالبلاتين الأسود ومغمور في محلول حمض الهيدروكلوريك تركيز واحد عياري وعند درجة حرارة 25مْ وفي التجـــارب المعمليـــة يفضل إستخدام قطب الكالوميل بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي . ويتكـــون قطـــب الكالوميل من قطب من الزئبق مغطي بكلوريد الزئبقوز مغمور في محلول أو عيـــاري من كلوريد البوتاسيوم ونسبة قليلة من كلوريد الزئبق علماً بأن جهد قطب الكالوميل هو **0.333** فولت نسبة الي جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. والرسم التالي يوضح قطبي الهيدروجين القياسي والكالوميل :



شكل (2) قطب الهيدروجين

شكل (3) قطب الكالوميل

والجدول التالي يوضح قيم جهد الأقطاب القياسية لبعض المعادن :

المعدن	صوديوم	بوتاسيوم	كالسيوم	ماغنسيوم	ألومنيوم	منجنيز	زنك	كروم	حديد	كادميوم	نيكل	نحاس	هيدروجين	زئبق
جهد القطب فولت عند25ْ	2.7	2.9	2.8	2.4	1.7	1.05	.76	.71	.44	.4	.24	.34	0.0	.79

حساب الجهد الكهربائي

يمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها بإستخدام معادلة نرنست كما يلي :

بالنسبة للقطب الموجب

$$\mathbf{E = E_o + \frac{2.303\,RT}{nF}\ Log\ \ a^{+}}\ ....\qquad (1)$$

بالنسبة للقطب السالب

$$\mathbf{E = E_o + \frac{2.303\,RT}{nF}\ Log\ \ a^{-}}\ ....\qquad (2)$$

حيث **E** = الجهد الكهربائي للقطب ، **n** = تكافؤ الأيون

E_o = الجهد الكهربائي القياسي ، **F** = عدد فاراداي

a^- , a^+ = تركيز الأيون الموجب والأيون السالب .

وبذلك تكون العلاقة بين الجهد القياسي للقطب وثابت الإتزان كما يلي :

$$\mathbf{\Delta F^{\circ} = -\ RT\ \ lnk}\qquad ....\qquad (3)$$

حيث **Δ F°** = مقدار التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية

R = الثابت العام للغازات ، **T** = درجة الحرارة المطلقة

K = ثابت الإتزان

وأيضاً تكون العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية وكمية الشغل الكهربائي المبذول عند الظروف العادية كما يلي :

$$\mathbf{\Delta F^{\circ} = -\ n\ F\ E_o}\qquad ....\qquad (4)$$

حيث**F** = عدد فاراداي ، **n** = عدد الإلكترونات في التفاعل

E_o = جهد القطب القياسي

ومن المعادلتين 3 ، 4 نجد أن :

$$\mathbf{E_o - \frac{0.05916}{n}\ \ Log\ \ K}$$

حساب القوة الدافعة الكهربية

كذلك يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية (e . m . f) للخليــة بإســتخدام معادلــة نرنست ، فمثلاً الخلية التالية :

$$Zn^{\circ} \longrightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$$

$$Cu^{++} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{\circ}$$

$$Zn^{\circ} + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu^{\circ}$$

نجد أن جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين أي أن

$$E_{Cell} = E_{o1} + E_{o2}$$

وحيث أن

$$E = E_{o} - \frac{0.05916}{n} \text{ Log } K$$

وبالتعويض

$$E_{Zn} = E_{o\,Zn} - \frac{0.05916}{n} \text{ Log } \frac{a\,Zn^{++}}{a\,Zn^{\circ}}$$

$$E_{Cu} = E_{o\,Cu} - \frac{0.05916}{n} \text{ Log } \frac{a\,Cu^{\circ}}{a\,Cu^{++}}$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

$$E_{Zn} + E_{Cu} = E_{Cell}$$

$$E_{o\,Zn} + E_{o\,Cu} = E_{o\,Cell}$$

$$\therefore E_{Cell} = E_{o\,Cell} - \frac{0.05916}{n} \text{ Log } \frac{(a\,Zn^{++})(a\,Cu^{\circ})}{(a\,Zn^{\circ})(a\,Cu^{++})}$$

أو

$$E_{Cell} = E_{o\,Cell} - \frac{0.05916}{n} \text{ Log } K$$

الخلايا الكهربية :-

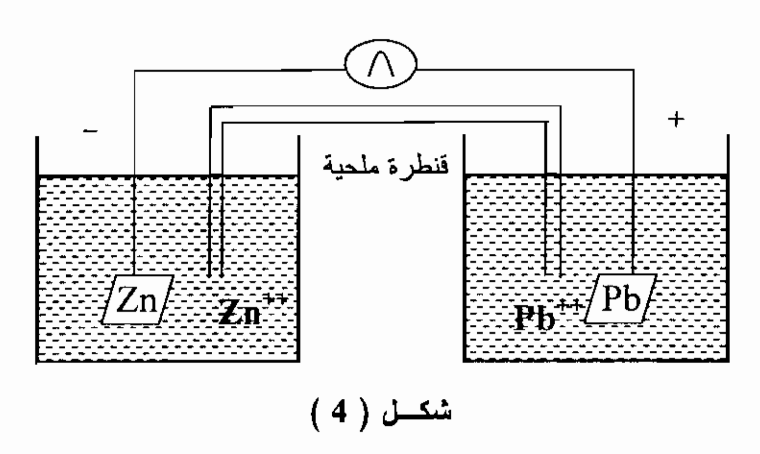
يمكن تقسيم الخلايا الكهربية الي نوعين :

الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربي . أما الخلايا الجلفانية فهي الخلايا التي تنتج التيار الكهربي نتيجة التفاعل الكيميائي . أي هي الخلايا التي تحول الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربية . أما خلايا التحليل الكهربي فواضح من تسميتها إنها تعمل بحيث تحول الطاقة الكهربية الي طاقة كيميائية ويحدث التحليل الكهربي للمحلول وسيكون اهتمامنا هنا علي الخلايا الجلفانية فقط .

الخلايا الجلفانية :-

إذا وضعت قطعة من الخارصين في محلول من نترات الرصاص فإن الخارصين يذوب (يتأكسد) بينما يترسب الرصاص (يختزل) مع انطلاق كمية من الحرارة حسب المعادلة :

$$Zn + Pb^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Pb + \text{طاقة} \quad \ldots \quad (1)$$



شكــل (4)

أما إذا وضعنا قضيباً من الخارصين في كأس يحتوي علي محلول نترات الخارصين وقضيباً آخر من الرصاص في محلول نترات الرصاص ثم وصلنا المحلولين بواسطة قنطرة ملحية علي شكل حرف U تحتوي علي محلول من نترات البوتاسيوم تكونت خلية جلفانية . كما في الشكل (4) فإذا وصلنا الفلزين بأسلاك موصلة وأميتر علي التوالي فإننا نلاحظ أن مؤشر الأميتر انحرف دلالة علي سريان الكهربية في الخلية الجلفانية ومعني ذلك أن قضيب الخارصين يبدأ في الذوبان بينما يترسب الرصاص علي قضيب الرصاص وتنتقل بعض من أيونات النترات من محلول نترات الرصاص الي

محلول نترات الخارصين للمحافظة علي التعادل الكهربي للمحلولين . أي إنه في هـذه الحالة أيضاً يتأكسد الخارصين حسب المعادلة :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e^{-} \quad ...... \quad (2)$$

كما تختزل أيونات الرصاص حسب المعادلة :

$$Pb^{++} + 2e \rightleftharpoons Pb \quad ...... \quad (3)$$

فإذا جمعنا المعادلتين (2) ، (3) لحصلنا علي المعادلة التالية :

$$Zn + Pb^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Pb + \text{طاقة} \quad ... \quad (4)$$

وهي تمثل التفاعل الكلي للخلية وهو نفس التفاعل المبـين فـي المعادلــة (1) إلا أن الطاقة المنطلقة من التفاعل في هذه الحالة تكون في صـورة طاقــة كهربيــة . أي أن الخلية الجلفانية هي جهاز يمكن بواسطتة تحويل الطاقة الكيميائية الي طاقــة كهربيــة وتتكون الخلية الجلفانية من نصفي خلية أو قطبين أحدهما يتم عنده تفاعل التأكسد وهـو القطب السالب والثاني يتم عنده الأختزال وهو القطب الموجب وتنتقل الإلكتـرونـات خلال الأسلاك الموصلة من القطب السالب الي القطب الموجب ففي المثال السابق كان قضيب الخارصين المغمور في محلول نترات الخارصين هو القطب السالب وقضـيب الرصاص المغمور في محلول نترات الرصاص هو القطب الموجب .
هذه الخلايـــا خلية دانيـــال .

خليـــة دانيـــال :-

من أبسط وأقدم الخلايا الجلفانية وهي تتكون من قطب من الخارصين مغمور فـي محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور في محلول كبريتـات النحـاس ويفصل وعاء خزفي أحد المحلولين علي الآخر كما في الشكل (5) وتبلغ القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية حوالي واحد فولت ويكون قطب الخارصين فيها هو القطب السالب

. وقطب النحاس هو القطب الموجب ويمكن تفسير عمل الخلية إذا إختبرنا التفاعل الأيوني عند كل قطب .

وعند إنتقال القطب السالب يجري التفاعل :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e^{-}$$

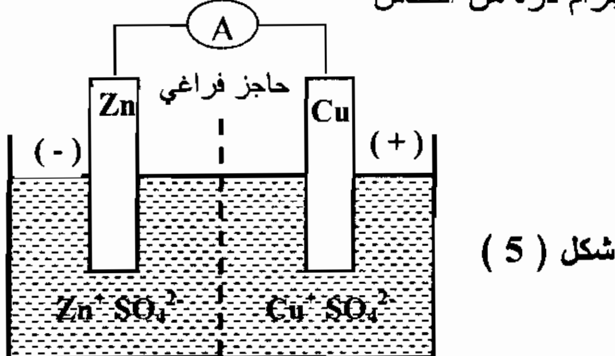
ويذوب الخارصين مكوناً أيوناته الموجبه وتنطلق الأليكترونات . إما عند القطب الموجب فإن أيونات النحاس تختزل الي نحاس حسب التفاعل

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$$

وبذلك يكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع تفاعلين الأكسدة و الإختزال :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$$

وينطلق من هذه الخلية بناء علي ذلك 2 فاراداي عندما يذوب جرام ذرة من الخارصين أو يترسب جرام ذرة من النحاس



شكل (5)

جهـد القطـب :-

من المعروف أن التيار الكهربي لا ينتقل من نقطة الي أخري إلا إذا كان هنا فـرق جهد بين نقطتين فمن البديهي إذن أنه لابد من وجود فرق جهد بين القطبين في أي خلية جلفانية حيث أن هذا الفرق في الجهد في الحقيقة القوة الدافعة الكهربية للخلية . ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربية تختلف من خلية الي أخري فقد أستنتج (نرنست) أن لكـل

قطب جهد معين يعرف جـــهد القطـــب ويتوقف علي نوع الفلز وتركيز المحلول وقــد أوضح (نرنست) كيف ينشأ جهد القطب كما يلي :

عندما وضع فلز ما في محلول يحتوي علي أيوناته فأن الفلز يميل الي الـــذوبان فـــي المحلول وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الي الترسب علـــي سطح الفلز ، وسرعان ما تنشأ حالة إتزان بين الفلز والمحلول عندما يتســـاوي عـــدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الأيونات التي تترسب علية : ويكون تمثيل هذا الإتزان كالآتي :

$$M \rightleftharpoons M^{n} + ne \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Cu / Cu^{2+} $\qquad$ Zn / Zn^{2+}

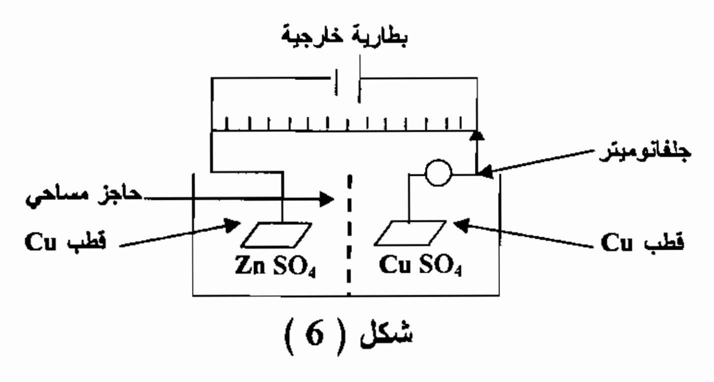
+	−		−	+
+	−		−	+
+	−		−	+
+	−		−	+
+	−		−	+
+	−		−	+

فإذا كان ميل ذرات الفلز الي التأين يفوق ميل أيوناته للتحول الي ذرات . كما في حالة الخارصين الملامس لمحلول كبريتات الخارصين فنجد أن بعضاً مـــن أيونــــات الفلــــز تنفصل منه وتتجه الي المحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنه سالبة نتيجة لتراكم بعــض الأيونات عليه كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لإنشار بعض الأيونـــات عليــــه ونتيجة لاختلاف الشحنةبين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد بينما هو جهد القطب ويكون القطب في هذه الحالة هو القطب السالب للخلية . أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحـــول الي ذرات يفوق ميل ذراته للتحول الي أيونات كما في حالة قطب النحـــاس الملامـــس لمحلول كبريتات النحاس ونجد بعض أيونات الفلز تترسب علي سطحه فتكسبه شـــحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالي القطب الموجب للخلية .

الخلية العكسية وغير العكسية :-

القوة الدافعة الكهربية لخلية دانيال **1.09** فولت والتفاعل داخل الخلية هو :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu \quad .....(6)$$



شكل (6)

وإذا أثرت قوة دافعة كهربية عكسية علي هذه الخلية مقدارها **1.09** فولت فإن التفاعل داخل الخلية يقف ، ولكن إذا زادت عن **1.09** فولت نلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :

$$Cu + Zn^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + Zn \quad .....(7)$$

وتسمي الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية .

وإذا أثرت قوة دافعة كهربية مساوية للخلية من مصدر خارجي فإن التفاعل الكيميائي الذي يسري داخل الخلية سوف يقف . وإذا كانت القوة الدافعة الكهربية الخارجية أكبر من القوة الدافعة الكهربية أخري لا تفي بهذه الشروط تعتبر غير عكسية فمكثلاً الخلايا الآتية :

$$Zn \;\; H_2SO_4 \quad aq / Ag \quad .....(8)$$

تعتبر خلية غير عكسية والتفاعل داخل الخلية هو :

$$Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{++} + H_{2\,(g)} \quad .....(9)$$

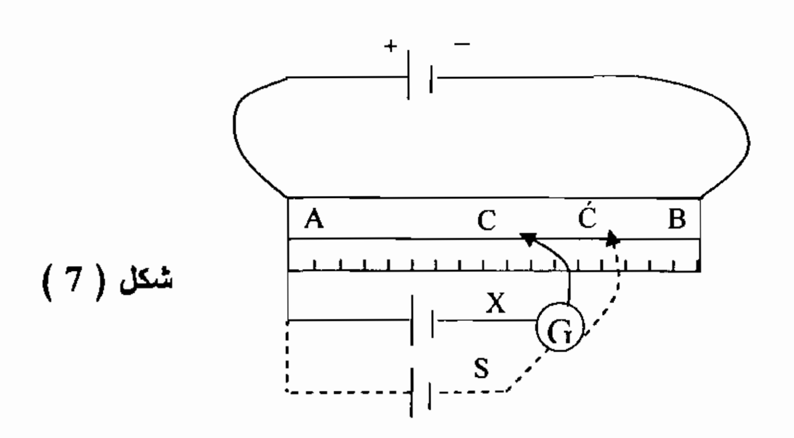
ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلي من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :

$$2Ag + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + H_{2\,(g)} \quad .....(10)$$

قياس القوة الدافعة الكهربية لخلية جلفانية :-

لقياس القوة الدافعة الكهربية الناتجة عن الخلية الجلفانية بدقة تستخدم جهاز يتكون من مركم ذو جهد كهربي ثابت بطرفي سلك متجانس القطر . وتوصل الخلية المراد قياس القوة الدافعة الكهربية لها بحيث يوصل قطبها الموجب بنفس الطرف المتصل بالقطب الموجب للمراكم بينما يوصل قطبها السالب بالجلفانوميتر الذي ينتهي بموصل **C** يمكن إنزلاقه علي السلك كما هو واضح في شكل (7) وعندما لا ينحرف مؤشر الجلفانوميتر فإن ذلك يعني أن فرق الجهد بين النقطتين **C A** يتناسب مع القوة الدافعة الكهربية للخلية بإستعمال الخلية مرة أخري ثم خلية ويتستون (الخلية القياسية) مرة ثانية يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية من العلاقة :

$$\frac{e.m.f\ of\ x}{e.m.f\ of\ s} = \frac{AC}{AC'} \qquad .....(11)$$



شكل (7)

حيث أن القوة الدافعة الكهربية للخلية القياسية معروفة وكذلك **AC** طول السلك عند إستعمال الخلية المجهولة **x** ، **AĆ** هو طول السلك عند إستعمال الخلية القياسية . ومن القانون السابق يمكن تقدير القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة **x** .

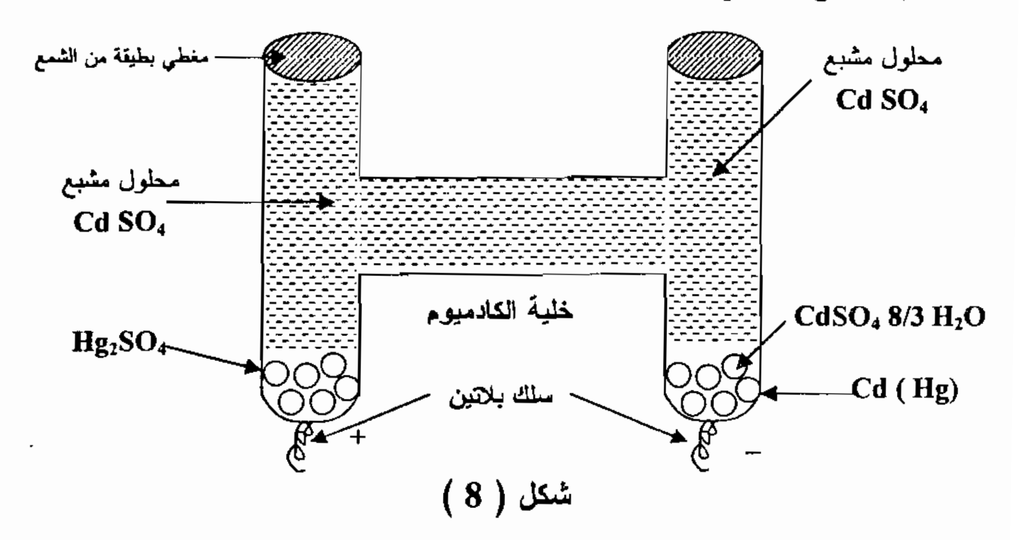
الخلايا القياسية :-

إن دقة قياس القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية يعتمد أساساً علي دقة القوة الدافعة الكهربية للخلايا القياسية التي تستخدم كمرجع معروف في القياس . ومن

مميزات الخلايا القياسية المستخدمة أنها خلايا عكسية وجهدها ثابت مع الــزمن ولهــا معامل حراري صغير ولا تسبب أي اخطاء أثناء مرور التيار الكهربي . ومــن أمثلــة الخلايا القياسية خلية الكادميوم أو وستون ومنها نوعان المشبع وغير المشــبع ولكــن النوع الشائع في الإستعمال هو النوع المشبع .

<u>خلية وستون أو خلية الكادميوم :-</u>

هذه إحدي الخلايا القياسية شائعــة الأستعمال وتتكون من قطب من الكادميوم الممغنم (القطب السالب) مغمــور في محلول مشبع من كبريتــات الكادميوم ، وقطب الزئبق (القطب الموجب) مغطي بطبقة من كبريتات الزئبقــوز بعــدها محلــول كبريتــات الكادميوم المشبع كما في شكل (8) .



شكل (8)

ويعتبر هذا التركيب بالمعادلة الآتية :

$$Cd / CdSO_4 \text{ (مشبع) }, Hg_2SO_4 / Hg^+ \qquad ..... (12)$$

فعند مرور التيار من هذة الخلية يذوب الكادميوم ويترسب الزئبــق لتفــاعلي الأكســدة والإختزال :

عند المهبط (-) أكسدة $Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$ ..... (13)

عند المصعد (+) إختزال

$$2Hg^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg \ldots\ldots (14)$$

∴ التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (13) , (14)

$$Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$$

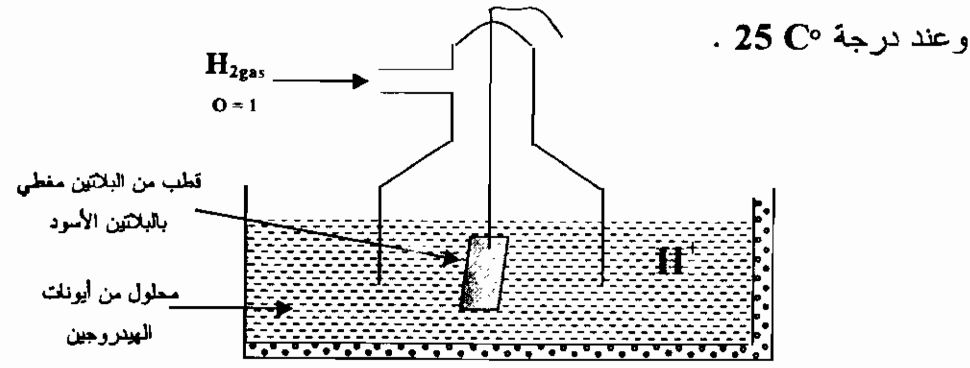
$$2Hg^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg$$

$$2Hg^{+} + Cd \rightleftharpoons 2Hg + Cd^{++} \ldots\ldots (15)$$

وهذا التفاعل يحدث عند خروج التيار الكهربي عن الخلية ولكن عندما يمر تيار كهربي خارجي داخل الخلية يحدث التفاعل العكسي لها .

تعيين جهد القطب :-

تتكون الخلية الجلفانية من نصفي خلية ، كلاً منها يكون ما يسمي بالقطب وعلي أحد القطبين تحدث أكسدة وعند القطب الآخر يحدث إختزال ، والجهد الناشئ بين القطب ومحلوله ، يسمي جهد القطب أو جهد نصفي الخلية بالرغم من وجود طريقة دقيقة سهلة لقياس الجهد الكلي لخلية جلفانية كاملة بإستخدام مقياس الجهد إلا أنه لا يوجد طريقة دقيقة مقياس القطب بمفردة وللتغلب علي هذه الصعوبة إعتبر قطب الأيدروجين شكل (9) أساساً لقياس بقية الأقطاب وأعطي قيمة الصفر عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً 1 جو ونشاط أيون الهيدروجين مساوياً أيضاً الواحد وعند درجة 25 C° .



شكل (9) قطب الأيدروجين

وتفاعل هذا القطب الهيدروجيني القياسي كجزء من الخلية الجلفانية هو :

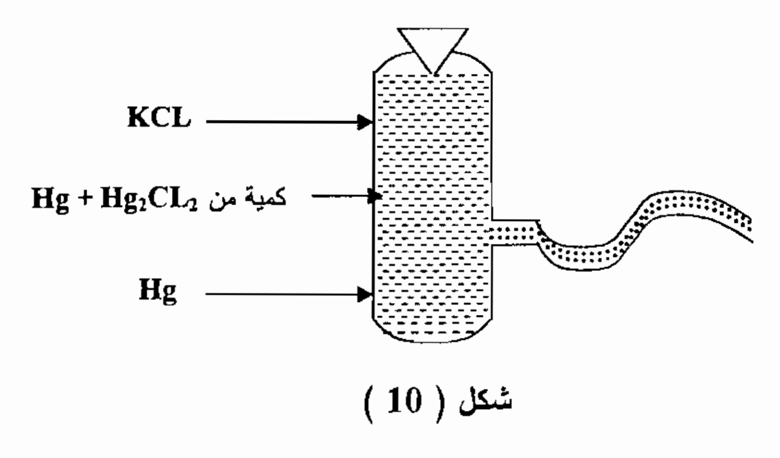
$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$$

ويكون قطب الأيدروجين القطب السالب أو الموجب في الخلية الجلفانية علي حسب قابلية نصف الخلية الأخري في إكتساب أو فقد الإلكترونات ومن الجدير بالذكر أن اعتبار جهد الهيدروجين مساوياً الصفر لا يعني أن قابليته للتفاعل في المعادلة السابقة للسريان منعدمة .

ولتعيين الجهد المجهول للقطب في محلوله تنشأ خطوة كاملة تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الهيدروجين القياسي كنصف الخلية الآخر وجهد تلك الخلية يتم تعينه بعد جهاز قياس الجهد ويكون الجهد الناتج هو جهد نصف الخلية المجهولة مباشرة لأن جهد قطب الهيدروجين يساوي صفر .

قطب الكالوميل :-

ويتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئبق النقي تم وضع طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق فوقها ويغطي بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالوميل يتوقف علي درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم في تحضير القطب . ويوجد ثلاثة أنواع من قطب الكالوميل طبقاً لتركيز محلول كلوريد الماغنسيوم المستخدم فيها . فيقال القطب المشبع والقطب العياري والقطب الغير عياري ولكن القطب المشبع هو الأكثر الأنواع شيوعاً نظراً لسهولة تحضيره كما في الشكل (10)



شكل (10)

وجهود أقطاب الكالوميل المختلفة المقاسة علي أساس مقياس قطب الهيدروجين القياسي ووجد أن هذه الجهود تتأثر بتغير درجة الحرارة وتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم .

ولقياس قطب الجهد المجهول في محلوله تنشأ خلية جلفانية تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الكالوميل كنصف آخر وبواسطة مقياس الجهد يعين جهد الخليةمع العلم أن العلم أن جهد قطب الكالوميل المستخدم معروف قيمته بالضبط .

لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما في شكل (11) والممثلة بالمعادلة (17) .

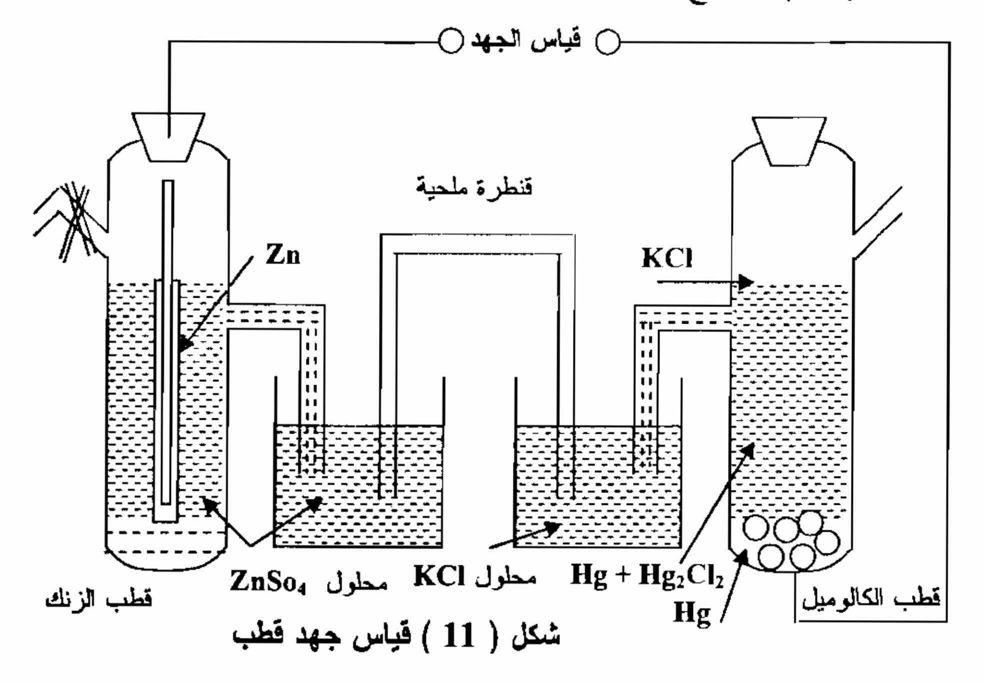
$$Zn / Zn^{++}_{(a=1)} // KCL_{(solid)} , Hg_2 CL_2 / Hg^{++} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما في الطريقة السابقة . ثم يعيين الجهد الكلي للخلية من معرفة جهد قطب الكالوميل ويمكن تعيين جهد قطب الزنك .

$$E_{\text{خلية}} = E_{Zn} + E_{\text{كالوميل}} \quad \ldots\ldots \quad (17)$$

$$E_{Zn} = E_{\text{خلية}} - E_{\text{كالوميل}} \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

ومن المعادلة (18) نستنتج قيمة جهد قطب الزنك .



شكل (11) قياس جهد قطب

أنواع الأقطـــــاب :-

إن التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث داخل الخلايا الجلفانيـــة تحتوي علي أنواع مختلفة من الأقطاب ويتوقف نوع الأقطاب المستخدمة لتكوين خليـــة علـــي الغــرض المستعمل من أجله تلك الخلية وعلي وجه العموم فأن الأقطاب المستعملة في الخلايـــا المختلفة تنقسم الي سبعة أنواع :

1- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .

2- الأقطاب المملغمة .

3- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .

4- الأقطاب الغازية .

5- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها الشحيحة الذوبان .

6- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها الشحيحة الذوبان .

7- أقطاب الأكسدة والأختزال .

وفيما يلي سوف نستعرض مناقشة كل نوع علي حدة :

1- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .

إن أقطاب هذا النوع تحتوي علي الفلزات التي تكون في حالة إتزان مع محاليل من أيوناتها ومن أمثلة هذا النوع أقطاب الزنك ، الكادميوم ، النحاس التي تكون في حالـــة إتزان مع أيوناتها .

التفاعل العام لأقطاب هذا النوع يمثل بالمعادلة الآتية :

$$M \rightleftharpoons M^{+n} + ne \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

وجهد هذه الأقطاب يعطي بالصورة العامة (حسب معادلة نرنست)

$$E_M = E^{\circ}_M \frac{RT}{nf} \ln a_M^{+n} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

حيث أن $(a_M = 1)$

وكل قطب من هذة الأقطاب يكون في حالة إتزان مع أيوناته وجهد كل قطب يتوقف علي نشاط أيوناته الموجودة معه في المحلول .

2- الأقطاب المملغمة .

القطب الملغم عبارة عن محلول من المعدن النقي في الزئبق .ومن مميزات هذا القطب ما يلي :-

1- إنه أنشط من القطب الفلزي النقي ويحدث الأتزان مع أيوناته ويعتبر هذا القطب عكسي بالنسبة لأيوناته الموجودة معه في المحلول .

2- نجد أن بعض الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم يكون نشاطها في المحاليل المائية كبيراً جداً ولذلك من الصعب عمل قياسات عليها وهي في حالتها النقية ولكن عند مملغمتها نجد أن نشاطها يصبح متوسط وبالتالي يمكن إستخدامها في المحاليل المائية .

3- أن الأقطاب المعدنية تعطي نتائج شاذة تحتوي علي نسبة قليلة من الشوائب ولكن عند مملغمتها تعطي نتائج أفضل .

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب المملغمة قطب الرصاص المملغم .

ويتكون القطب من مملغم الرصاص (Pb (Hg المغموس في محلول من أيونات الرصاص ويعبر عن القطب بالرمز

$$Pb\ (a_{Pb})\ (Hg)\ /\ Pb^{++}\ (a_{Pb^{++}})$$

والتفاعل الذي يحدث عند هذا القطب يمثل بالمعادلة :

$$Pb\ (Hg) \rightleftharpoons Pb^{++}\ (a_{Pb^{++}}) + 2e \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

وجهد القطب المملغم E_a يعطي بالمعادلة :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{++}}}{a_{Pb}} \qquad \ldots\ldots \qquad (4)$$

حيث أن :

E_a = قطب الجهد المملغم

E°_{Pb} = جهد قطب الرصاص القياسي

$a_{Pb^{++}}$ = نشاط أيونات الرصاص

a_{Pb} = نشاط معدل الرصاص الموجود في المملغم ولا يساوي الوحدة

ملحوظة :

نشاط الفلزات النقية يساوي الوحدة ما عدا نشاط المعادن المملغمة ويمكن كتابة معادلة (4) علي النحو التالي :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Pb^{++}} + \ln \frac{1}{a_{Pb}} \right)$$

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Pb}} \right)$$

$$= \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right) - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb}^{++}$$

$$= E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (5)$$

والقيمة E°_a = جهد القطب القياسي المملغم بالرصاص وتساوي :

$$E^\circ_a = \left(E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \right)$$

ولتقدير قيمة $E^\circ_{Pb/Pb^{++}}$ (الجهد القياسي لقطب الرصاص) تتبع الطريقة الآتية :

تقاس القوة الدافعة الكهربية لخلية مكونة من قطبين أحدهما من الرصاص والآخر قطب الرصاص المملغم ويغمس القطبين في محلول من أيونات الرصاص الذي يحتوي علي نفس التركيب .

i) جهد قطب الرصاص الناتج .

$$E_{Pb / Pb++} = E^{\circ}_{Pb / Pb++} - \frac{RT}{2F} \ \ln \ a_{Pb++} \quad \ldots\ldots \ (6)$$

ii) جهد قطب الرصاص المملغم :

$$E_a = E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ \ln \ a_{Pb++} \quad \ldots\ldots \ (7)$$

iii) القوة الدافعة الكهربية للخلية هي الفرق بين الجهدين وتعطي بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{خلية}} = E_{Pb} - E_a \quad \ldots\ldots \ (8)$$

بالتعويض عن قيم E_{Pb} , E_a بالمعادلتين 10 , 11 ينتج أن :

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{Pb / Pb++} - \frac{RT}{2F} \ \ln \ a_{Pb++} + E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ \ln \ a_{Pb++} \ \ldots \ (9)$$

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{Pb / Pb++} - E^{\circ}_a \quad \ldots \ (10)$$

$$E^{\circ}_{Pb / Pb+} = E_{\text{خلية}} + E^{\circ}_a \quad \ldots \ (11)$$

لقد وجد بين العلماء أنه عند إستخدام الطريقة السابقة نجد أن جهد القطب القياسي المملغم الرصاص $Pb\ (Hg)\ /\ Pb^{++}$ يساوي **0.1207** فولت عند درجة حرارة **25C°** وكذلك القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوي **0.0058** فولت . ثم أن قيمة جهد الرصاص القياسي تكون طبقاً للمعادلة (**11**) عند درجة **25C°**

$$E^{\circ}_{Pb/Pb+} = E_{\text{خليـة}} + E^{\circ}_{a}$$

$$= 0.0058 + 0.1207$$

$$= 0.1265 \quad \text{فولت}$$

3- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية :-

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب قطب اليود الصلب المغموس في محلـول مـن أيونات اليود الموجودة في حالة إتزان وكذلك قطب البروم السائل المغموس من أيونات البروميد ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها وتتكون هذه الأقطاب من وعاء زجاجي في أسفله طبقة مكثفة من المادة غير المعدنية وغير الغازية ويوضع الوعاء في محلول من أيونات هذه الأقطاب ويتصل بأسفل الوعاء الزجاجي سلك البلاتـين الـذي يمتد حتي القمة لكي يتصل بالدائرة الخارجية .

قطـب اليـود :-

يغمس اليود في محلول من أيوناته ونجد هذا القطب عكسي بالنسبة لأيوناته والتفاعل الذي يحدث عند هذا القطب يعبر عنه :

$$\tfrac{1}{2} I_{2\,(s)} + e = I^{-(aI^{-})} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

جهد قطب اليود يعطي بالمعادلة :

$$E_{I_2}/I^{-} = E^{\circ}_{I_2} - \frac{RT}{f} \ln(a^{-}_{I}) \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

حيث أن :

$a^{1/2}_{I_2(s)}$ يساوي الوحدة

قطـب البروم :-

يغمس البروم السائل في المحلول من أيوناته حيث أن هذا القطـب عكسـي لأيونـات البروميد ويمثل تفاعل هذا القطب :

$$\tfrac{1}{2} Br_{2\,(l)} + e \rightleftharpoons Br^{-}(a_{Br^{-}}) \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

جهد قطب البروم يعطي بالمعادلة :

$$E_{Br_2}/Br^- = E^\circ_{Br_2} - \frac{RT}{f} \ln (a_{Br^-}) \quad ..... \quad (15)$$

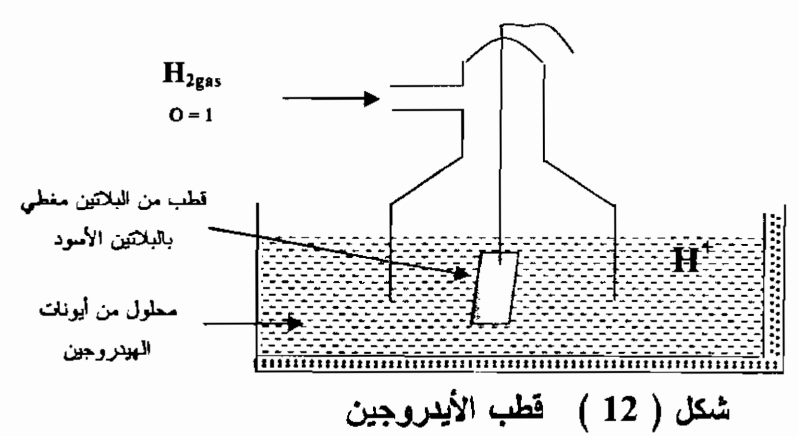
حيث أن : $a^{1/2}_{Br_2}$ يساوي الوحدة

4- الأقطاب الغازية :-

الأقطاب الغازية تتكون من فقاقيع الغاز حول سلك أو طبقة رقيقة من البلاتين المغطي بطبقة البلاتين الأسود المغموس في محلول من أيونات الغاز . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها الموجودة في المحلول ما عدا قطب الأكسجين الذي يكون عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل .

قطب الهيدروجين :- $Pt , H_2 / H^+ (a_{H^+})$

يعتبر قطب الأيدروجين من أفضل الأمثلة للأقطاب الغازية وهو قطب عكسي لأيونات الهيدروجين ويتكون من صحيفة رقيقة من معدن البلاتين المغطاه بطبقة من البلاتين الأسود ويلامسها غاز الهيدروجين ثم يغمس في محلول من أيونات الهيدروجين . ويوجد أشكال كثيرة لقطب الهيدروجين ولكن أكثرها شيوعاً الموضحة في شكل (12) .



شكل (12) قطب الأيدروجين

تفاعل قطب الهيدروجين :

$$\frac{1}{2} H_{2\,(g.PH2)} + H^+(a_{H^+}) + e \quad ..... \quad (16)$$

وجهد قطب الهيدروجين يقدر بالجهد القياسي لقطــب الهيــدروجين ونشــاط أيونــات الهيدروجين ويعطي بالمعادلة :

$$E_{H_2} = E^{\circ}_{H_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{H+}}{p^{\frac{1}{2}}_{H2}} \quad ..... \quad (17)$$

وحيث أن $E^{\circ}_{H_2}$ الجهد القياسي لقطب الأيدروجين (عندما يكون ضغط الغــاز 1 جــو ونشاط أيونات الهيدروجين تساوي الوحدة) يساوي الصفر . فــإن المعادلــة (17) تؤول الي :

$$E_{H_2} = \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{H+}}{p^{\frac{1}{2}}_{H2}} \quad ..... \quad (18)$$

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{f} \ln a_{H+} + \frac{RT}{f} \ln P^{\frac{1}{2}}_{H2} \quad ..... \quad (19)$$

وعندما يكون ضغط غاز الأكسجين يساوي 1 جوي = $P^{\frac{1}{2}}_{H2}$

وبالتالي : $\ln P^{\frac{1}{2}}_{H2}$ = صفر

∴ معادلة (19) تؤول الي :

$$E_{H_2} / H^{+} = \frac{RT}{f} \ln a_{H+} = (\frac{RT}{f} \times 2.303) \, pH \; ..... \quad (20)$$

ونجد أن جهد قطب الأيدروجين في معادلة (20) يعتمد فقط علــي نشــاط أيونــات الهيدروجين الموجودة في المحلول أي الرقم الهيدروجيني (pH)

قطــب الكلــور :-

$$Pt , CL_2 / Cl^{-} (a_{CL^-})$$

قطب الكلور مثل قطب الهيدروجين في سلوكه فهو قطب عكسي بالنسبة لأيوناته ويعبر عن تفاعل الإختزال بالنسبة لقطب الكلور الممثل بالآتي :

$$\frac{1}{2} CL_2 (g , PCL_2) + e = CL^- (a_{CL^-}) \quad ..... \quad (21)$$

جهد قطب الكلور يعطي بالمعادلة :

$$E_{CL_2} = E^\circ_{CL_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{CL+}}{p^{1/2}_{CL2}}$$

ونجد أن $E^\circ_{CL_2} / CL$ لا يساوي الصفر بل يساوي **1.2595** عند درجة $25C^\circ$.

قطــب الأكسجين :-

$$Pt , O_2 (g , P \; O_2) / OH^- (a_{OH^-})$$

وتفاعل قطب الأكسجين هو تفاعل إختزال وهــو قطــب عكســي بالنســبة لأيونــات الهيدروكسيل ويمثل بالتفاعل الآتي :

$$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH (a_{OH}) \, ... \quad (22)$$

وجهد قطب الأكسجين يعطي بالمعادلة :

$$E_{O_2} = E^\circ_{O_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{OH+}}{p^{1/2}_{O2}} \quad ..... \quad (23)$$

5- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها الشحيحة الذوبان :-

تتضمن أقطاب بعض الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحهــا شــحيحة الــذوبان ويغمس في محلول من أحد الأملاح المشترك مع الملح الشــحيح الــذوبان فــي شــقة الحامضي مثل أقطاب الكالوميل (الكالوميل هو الاسم التجاري الذي يطلق علي ملــح كلوريد الزئبقوز) $Hg / Hg_2 CL_{2(s)}$, **KCL** وقطب الفضة المغطي بطبقــة مــن كلوريد الفضة المغموس في كلوريد البوتاســيوم $Ag / Ag CL_{(s)}$, **KCL** وقطــب الرصاص المغطي بطبقة من كبريتات الرصاص المغموس في محلول مــن كبريتــات البوتاسيوم $Pb/PbSO_{4(s)}$, K_2SO_4 وغيرها من الأقطاب الأخري . ويســلك هــذا النوع من الأقطاب مسلكاً عكسياً بالنسبة لأيونات السالبة وهي بذلك تعتبر أكثر فاعليــة ودقة من أقطاب اللافلزات .

6- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها الشحيحة الذوبان :-

هذا النوع من الأقطاب يشبه الأقطاب المعدنبة التي تحتوي علي أملاحها شحيحة الذوبان ولكن في هذه الحالة نجد أن الفلز يغطي بطبقة من أكسيده والذي يسلك مسلك عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدروكسيل OH^- ومن أهم هذة الأقطاب قطب الأنتيمون وهو يتكون من فلز الأنتيمون المغطاة بطبقة من ثالث أكسيد الأنتيمون وهي ناتجة من أكسدة الأنتيمون بواسطة الأكسجين ويرمز لقطب الأنتيمون بالرمز $Sb/Sb_2O_{3(s)}$, $OH^-(a_{OH^-})$. ومن الجدير بالذكر توضيح ما يحدث من تفاعلات ، وهما تفاعلان كما يلي :

أولاً :- تفاعل قطب الأنتيمون Sb/Sb_2O_3 , OH^- العكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل OH^- .

$$2Sb + 6OH^- \rightleftharpoons Sb_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(l)} + 6e \quad .... \quad (24)$$

وجهد هذا القطب يعطي بالمعادلة :

$$E_{Sb} / Sb_2O_3 = E^\circ_{Sb/Sb_2O_3} - \frac{RT}{6F} \ln \frac{1}{a^6_{OH^-}} \quad ..... \quad (25)$$

$$= E^\circ_{Sb/Sb_2O_3} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \quad ..... \quad (26)$$

ثانياً :- تفاعل قطب الأنتيمون Sb/Sb_2O_3 , $H^+_{(aH+)}$ العكسي بالنسبة لأيونات H^+.
يمثل بالمعادلة :

$$2Sb_{(s)} + 3H_2O_{(l)} = Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \quad .... \quad (27)$$

وجهد القطب العكسي بالنسبة لأيونات H^+ يعطي بالمعادلة :

$$E_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{6F}\ a^{6}_{H+}$$

$$E_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{6F}\ \ln a_{H+}$$

علماً بإن E°_{Sb} عند درجة حرارة $25C^{\circ}$ تساوي **0.3445-** فولت .

يعبر عن هذا النوع من الأقطاب بتفاعلات الأكسدة .

7- أقطاب الأكسدة والإختزال :-

وتتكون هذه الأقطاب من طبقة رقيقة من البلاتين التي لا تتفاعل مع المحاليل المغموره فيها وتحتوي هذه المحاليل علي مخلوط من أيونات ذات رقم أكسدة مختلف ومن نفس النوع مثل وضع البلاتين في محلول يحتوي علي أيونات الحديدوز والحديديك Pt/Fe^{++} , Fe^{+++} أو محلول يحتوي علي أيونات القصديروز والقصديريك Pt/Sn^{++} ، Sn^{+++} ونجد أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الأقطاب ناتجة من قابلية إنتقال الأيونات من تكافؤ الي تكافؤ آخر أكثر ثباتاً . التفاعل العام لأقطاب الأكسدة والإختزال يمثل بالآتي :

$$A_{a1}^{n1}\ ne = A_{a2}^{n2} \qquad \ldots\ldots. \qquad (28)$$

حيث أن n_1 رقم التأكسد للأيون المؤكسد ، n_2 تمثل رقم الأكسدة للأيون المختزل بينما **n** هي عبارة عن التغير في التكافؤ الذي يحدث نتيجة لتفاعل الأكسدة والإختزال أي أن عدد الإلكترونات التي تدخل أو تنتقل من التفاعل والقوة الدافعة لهذه الأقطاب تعطي بالمعادلة الآتية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F}\ \ln \frac{a_2}{a_1}$$

أي أن القوة الدافعة الكهربية لأقطاب الأكسدة والإختزال تعتمد علي النسبة بين النشاط للأيونات المختلفة التكافؤ .

قياس الأس الهيدروجيني pH :-

عند توصيل نصف خلية الهيدروجين القياسية مع قطب الكالوميل العياري ، فإن جهد الخلية الناتج يساوي **0.2816** فولت عند $25C^{\circ}$. فإذا وضعنا قطب الهيـــدروجين فـــي محلول غير معلوم تركيز أيونات الهيدروجين به . فيمكن إستخدام جهد الخلية المقـــاس لحساب تركيز أيونات الهيدروجين وبالتالي الأس الهيدروجيني كما يلي :

$$E_{Cell} = E_{H_2} + E_{Calomel}$$

$$E_{H_2} = E_{Cell} - E_{Calomel}$$

$$E_{H_2} = E^{\circ}_{H_2} - \frac{0.05916}{1} \text{ Log } \frac{aH^+}{aH_2}$$

فإذا كان ضغط الغاز يساوي واحد جو فعند ذلك يكون $1=aH_2$ وأيضاً E°_{H2} = صفر

$$E_{H2} = -0.051916 \text{ Log } a_H^+$$

$$pH = -\text{Log } a_H^+$$

$$E_{H2} = +0.051916 \text{ pH}$$

فإذا كان E_{ref} يمثل جهد القطب المرجح

$$\therefore E_{Cell} = E_{H2} + E_{ref.}$$

$$E_{Cell} = 0.051916 \text{ pH} + E_{ref.}$$

$$pH = \frac{E_{Cell} - E_{ref}}{0.05916} .$$

والطريقة السابقة في إيجاد الأس الهيدروجيني أكثر دقة من طريقة إستخدام الكواشـــف الملونة .

الجهد الزائد : Overoltage :-

الجهد الزائد يتكون عندما تكون القوة الدافعة الكهـــربية لخليـــــة (مثل الكلور –

هيدروجين القياسية) أقل من جهد التحلل لتكوين هيدروجين وكلور بالتحليل الكهربـــي **Electrolysis** أي أن جهد التحليل أكبر بكثير من جهد الخلية وهذا الفرق هو الجهد الزائد . ويعتمد علي طبيعة القطب المستعمل وسطحه . بمعني أنه عندما يكون ســطح القطب أملس يزيد من الجهد الزائد وعندما يكون السطح خشناً يقلل من الجهد الزائــد .
كما يزداد الجهد الزائد بزيادة كثافة التيار الكهربي ويقل بزيادة درجة الحرارة .
وعند إستعمال قطبين من أسود البلاتين يكون الجهد **1.23** فولت في كل حالة عند تحلل الماء بإضافة الكترولينات مختلفة من الأحماض والقواعــد إذا كــان تركيــز أيونــات الهيدروجين واحد مولر وهو يساوي الجهد لخلية قياسية من الأكسجين والهيدروجين كما يلي :

$$\mathbf{E_{Cell} = E_{H_2} + E_{O_2}}$$

$$\mathbf{E_{Cell} = O + E_o (O_2) - \frac{0.05916}{1} \; Log (OH)^-}$$

$$\mathbf{E_{Cell} = O + 0.401 - 0.05916 \; Log (10^{-14}) .}$$

$$\mathbf{= 1.229} \quad \text{فولت}$$

حيث الجهد القياسي التأكسدي للأكسجين = **0.401** فولت .

<u>بطاريات الخزن: Storage Batteries :-</u>

أغلب بطاريات الخزن تصنع من شبكية رصاصية تحتوي علي الأنتيمون والباريوم أو معادن أخري وتتكون من قطب سالب مغطي بالرصاص الأسفنجي الرمادي وقطب موجب مشبع بثاني أوكسيد الرصاص $\mathbf{PbO_2}$ في حمض الكبريتيك بتركيــز قــدره **37%** وتكون التفاعلات الكيميائية من أكسدة وإختزال عند الأقطاب كما يلي :

(تأكسد عند القطب السالب) $\mathbf{Pb \longrightarrow Pb^{++} + 2e}$

(إختزال عند القطب الموجب) $\mathbf{PbO_2 + 2H^+ \longrightarrow H_2O + PbO + 2e}$

وتتكون كبريتات الرصاص علي كلا اللوحين نتيجة التفاعل

$$Pb^{++} + H_2SO_4 \longrightarrow SbSO_4 + 2H^+$$

$$PbO + H_2SO_4 \longrightarrow SbSO_4 + H_2O$$

وهناك أنواع أخري من بطاريات الخزن وهي بطارية خـزن (نيكـل – كـادميوم) وتستخدم هذه البطارية للراديو الصغير ومصابيح الجيب الكهربية .

تآكل المعادن : Corrosion:-

التآكل ظاهرة تحدث للمعدن ويعني ذلك تلفها أو تحطمها نتيجة لتفاعل كيميائي ، وقـد يحدث مباشر بين المعدن ومادة كيميائية مثل تفاعل غاز الكلور مع الماغنسيوم ، تفاعل غاز الأكسجين مع الكالسيوم والماغنسيوم عند درجات الحرارة العادية ، بينما يحـدث هذا التفاعل بين الأكسجين والمعادن الأخري عند درجات حرارة عالية ويسـمي هـذا بالتآكل الجاف ولكن أغلب حالات التآكل تحدث نتيجة للتفاعلات الكيميائية في الخليـة الكهربية ويسمي بالتآكل الرطب . وهناك بعض العوامل المهمة المؤثرة علـي التآكـل والتي لها علاقة بالمعدن وهي : الجهد الكهروكيميائي ، وجود معدن أو مادة أخـري تعمل كقطب سالب ، زيادة جهد المعدن ، نقاوة المعدن ، الحالـة الطبيعيـة للمعـدن ، المسافة النسبية لسطح المعدن في حالة القطبين ، قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل ، وجود الرطوبة .

موانع التآكل : Corrosion Inhibit:-

هذه الموانع تعتبر إحدي الطرق لمعالجة عدد من المشاكل الناتجة عن التآكل وهي مركبات عضوية وغير عضوية ومن المواد غير العضوية مثلاً السيليكات والكرومات والفوسفات والبورات .

ويمكن توضيح أثر إستخدام سليكات الصوديوم كمانع للتآكل . وذلـك عنـد إسـتخدام شركات البترول لأنبوب طويل جداً لتصريف المياه المالحة وعند ظهور التآكـل بهـذة الأنبوب يؤدي إلي تبديلة وهذا يكلف آلاف الدولارات . ولكن عنـد إضـافة سـيلكات الصوديوم بتركيز منخفض الي هذا الماء المالح يؤدي الي تقليـل التآكـل بنسبة كبيرة.

كذلك يمكن إستخدام نترات الصوديوم منفردة أو مع الفوسفات وذلك لمنع تاكل خطوط الأنابيب ، وناقلات المشتقات البترولية الكيميائية .

كذلك يمكن إستخدام بنزوات الصوديوم لحماية الفولاز الطري مـــن التآكـــل . وأيضـــاً يستخدم الجير المطفي $Ca(OH)_2$ كمانع للتآكل

أما موانع التآكل العضوية فمنها المواد الغردية والقواعـــد العضـــوية مثـــل الأمينـــات والبريدين ومشتقاتها تكون أيونات موجبة تحتوي علي مجموعات وشـــقوق حـــرة ذات طبيعة طاردة للماء . وهناك بعض الأملاح العضـــوية مثـــل الســـترات والنافثينـــات والمشتقات الأخري تستخدم كموانع للتآكل .

" أمثـــلة محلولة "

مثال (1) :

ما هو التفاعل المتمثل في الخلية الكهروكيميائية التالية :

$$Pt / Fe^{3+} , Fe^{+2} // Sn^{+4} , Sn^{2+} / Pt$$

وما هي تفاعلات أنصاف هذه الخلية ؟

الحـل :

يمكن تمثيل تفاعل هذة الخلية كما يلي :

$$2Fe^{2+} + Sn^{+4} \rightleftharpoons 2Fe^{+3} + Sn^{+2}$$

ونلاحظ أن الكترونين قد رافقا عملية إختزال أيون Sn^{+4} الي أيون Sn^{+2} وعليه فـإن الإتزان الألكتروني للمعادلة لابد أن يكون مصحوباً بتكافؤين لأيون Fe^{2+} .

أما التفاعلات المنفردة والخاصة بنصفي الخلية فهي :

أ- عند الجهة اليمني

$$Sn^{+4} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{+2}$$

ب- عند الجهة اليسري

$$2Fe^{+3} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Fe^{+2}$$

مثال (2) :

أوجد قيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية E° للخلية التالية :

$$Pt / H^{+} , ½H_2 \ // \ Fe^{3+} , Fe^{2+} / Pt$$

علماً بأن قيم E° لنصفي الخلية المذكورة $Pt / Fe^{3+}, Fe^{2+}$ و $Pt / H^{+} , ½H_2$ هـي 0.77 فولت وصفر فولت علي التوالي .

الحـل :

من العلاقة العامة التالية :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{right} - E^{\circ}_{left}$$

$$E^{\circ}_{Cell} = 0.77 - 0 = 0.77 \text{ Volt}$$

ولذلك فإن القيمة الموجبة لـــ E° تعني بأن مقدار التغير في الطاقة الحـــرة القياســـية سيكون سالب حسب المعادلة :

$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ}$$

وعليه فإن التفاعل سوف يجري بصورة تلقائية في إتجاه إختزال أيون Fe^{3+} كما يلي :

$$\frac{1}{2} H_2 + Fe^{3+} \longrightarrow H^+ + Fe^{2+}$$

<u>مثال (3) :</u>

إذا أعطيت الخلية الكهروكيميائية التالية :

$$^{-}Mo / MoS_2 , H_2S(1atm) , KCl (m=0.01) // KCl(m=0.01)H_2 (1atm)/Pt^{+}$$

فما هو أفضل تمثيل لتفاعل الخلية المذكورة .

<u>الحــل :</u>

أن الجهة اليسري من الخلية(القطب السالب) ستكون مصحوب بالتفاعلات التالية :

$$H_2S_{(g)} \longrightarrow 2H^+ + S^{--}$$

$$\frac{1}{2} Mo + S^{--} = \frac{1}{2} MoS_{2(g)} + 2e$$

بينما سيتحرر غاز الهيدروجين حول الجهة اليمني لنفس الخلية (القطــب الموجــب) طبقاً للتفاعل الآتي :

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_{2(g)}$$

وعليه فإن تفاعل الخلية الكلي يمثل بالمعادلة :

$$H_2S_{(g)} + \frac{1}{2} Mo_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} MoS_{2(s)}$$

<u>مثال (4) :</u>

إذا أعطيت خلية التركيز الآتية :

$$Hg/Hg_2Cl_{2(s)} , HCl(0.01m) // HCl(0.01m) , Hg_2Cl_{2(s)} / Hg$$

حيث // تعبر عن غشاء يسمح بمرور أيونات الهيدروجين

أ- إكتب المعادلات الخاصة بكل من : تفاعلات الأقطاب ، التغير الحاصل في الخليــة تبعاً لإنتقال أيونات الهيدروجين ثم التفاعل التام للخلية .

ب- إحسب مقدار القوة الدافعة الكهربية E وذلك عند درجة 25 مْ .

الحـــل :

أ - تفاعلات الأقطاب :

عند القطب الموجب = $Hg + 2Cl^- (0.01m) \longrightarrow Hg_2 Cl_2 + 2e^-$

عند القطب السالب = $Hg_2 Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- (0.01m) + 2Hg$

التفاعل الناشئ من إنتقال أيونات الهيدروجين هو :

$$2H^+ (0.1m) \longrightarrow 2H^+ (0.1m)$$

تفاعل الخلية التام :

$$2H^+ (0.1m) + 2Cl^- (0.1m) = 2H^+ (0.1m) + 2Cl^- (0.1m)$$

ب- بإستخدام معادلة نرنست :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[H^{+2}][Cl^{-2}]}{[H^{+2}][Cl^{-2}]} \right)$$

فعند التعويض عن القيم المناسبة لهذه المعادلة مع الأخذ بعين الأعتبار أن قيم كل من :

$$E^\circ = 0, \quad R = 8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}, \ n = 2$$

حيث أن E° تساوي صفر لكافة الخلايا المسماة بخلايا التركيز

$$\therefore E = 0 - \frac{0.05915}{2} \text{Log} \frac{(0.1)^4}{(0.1)^4} = 0.118 \quad \text{Volt}$$

مثال (5) :

في الخلية الكهروكيميائية التالية :

$$Ag / Ag_2SO_4(0.02m) // CdSO_4(0.016m) /Cd$$

تبلغ قيم جهد أنصافها عند درجة 25 مْ كما يلي :

$$Ag / Ag^+ = -0.8 \text{ Volt} \quad , \quad Cd / Cd^{2+} = 0.4 \text{ Volt}$$

أ – أكتب معادلة التفاعل الخاصة بالقطبين السالب والموجب ثم مثل بمعادلة أخري عن التفاعل الكامل للخلية ؟

ب- أحسب قيم E , E° للخلية عند درجة حرارة 25 مْ .

ج- أوجد مقدار ثابت الإتزان عند نفس الدرجة للتفاعل التالي :

$$2Ag^+ + Cd \rightleftharpoons 2Ag + Cd^{+2}$$

د- إذا كانت قيمة E° لا تتغير تبعاً لدرجة الحرارة ، فوضح فيما لو تكون قيمة E أكبر أو أصغر أو أنها ثابتة عند درجة الحرارة 25 م .

الحـــل :

أ- تفاعل القطب الموجب

$$2Ag \longrightarrow 2Ag^+ + 2e^-$$

ب- تفاعل القطب السالب

$$Cd^{+2} + 2e \longrightarrow Cd$$

تفاعل الخلية التام

$$2Ag + Cd^{+2}\ (0.016m) \longrightarrow 2Ag^+\ (0.04m) + Cd$$

ب- طبقاً للتفاعل المذكور تستخدم معادلة نرنست علي النحو التالي :

$$E = E^\circ\ Ag/Ag^+ - E^\circ\ Cd/Cd^{+2} - \frac{2.303RT}{nF}\ \text{Log}\ \left(\frac{[Ag^{+2}]}{[Cd^{+2}]}\right)$$

وبالتعويض نجد أن

$$E = (-0.8-0.4) - \frac{2.303 x 8.314 x 298}{2 x 96500} \text{ Log } \frac{[0.04]^2}{0.016}$$

$$E = - 1.2 + 0.0295 = - 1.17 \quad \text{Volt.}$$

$$\therefore E^\circ = - 0.8-0.4 = -1.2 \quad \text{Volt.}$$

ج- لإستخراج المعادلة الخاصة بثابت الأتزان :

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ \qquad , \qquad \Delta G^\circ = - RTlnk$$

وبالتعويض عن ΔG° في أحداهما نحصل علي المعادلة :

$$n F E^\circ = R T l n k$$

أي أن :

$$\text{Log } k = \frac{2 x 96500 x (-1.2)}{2.303 x 8.314 x 298} = - 40.57$$

$$\therefore K = 1.73 \times 10^{-41}$$

د- بغض النظر عن قيمة E° لا تتغير تبعاُ لدرجة الحرارة فإن معامل لوغاريتم المقطع في معادلة نرنست يتناسب طردياً مع درجة الحرارة وعندها ستزداد قيمة هذا المقطــع بإرتفاع درجة الحرارة وعند أخذ الأشارة بعين الإعتبار فإن قيمة **E** عند درجة حرارة **35** مْ ستصبح أقل سالبية أي أنها أكبر عدداً من قيمتها عند درجة **25** مْ .

" الأسئلـــــة "

1- إستنتج معادلة نرنست ؟

2- أكتب مذكرات واضحة عن :

أ- جهد القطب .

ب- جهد القطب القياسي .

3- وضح رياضياً كيف يمكن :

أ- حساب الجهد الكهربي .

ب- حساب القوة الدافعة الكهربية .

4- تكلم بالتفصيل عن الخلية الجلفانية مع الرسم ؟

5- أكتب ما تعرفه عن :

أ- خلية دانيال .

ب- الخلية العكسية وغير العكسية .

6- إشرح مع الرسم خلية وستون أو خلية الكادميوم ؟

7- تكلم بإيجاز عن :

أ- تعيين جهد القطب

ب- قطب الكالوميل

8- أكتب مذكرات واقعية عن :

أ- الأقطاب المملغمة .

ب- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .

ج- الأقطاب الغازية .

د- قطب الهيدروجين .

9- تكلم عن الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها شحيحة الزوبان .

10- وضح بالتفصيل كل من الجهد الزائد ، تآكل المعادن مع ذكر موانع التآكل .

الباب السابع
الكيمياء الغروية

الباب السابع

" الكيمياء الغروية "

Colloidal Chemistry

مقدمـــــة :

أشتقت كلمة غرويات (**Colloides**) من الكلمتين اليونـــانيتين غـــراء (**Colla**) ويشبه (**eides**) أي أنها تمثل علم المواد الشبيهة بالغراء .

تتكـــون الغرويات من جملة ثنائيـــة يشكـــل أحد مكوناتهـــا الماء أو وسط الأنتشـــار (**Phase Dispersante**) . والمكون الآخر عبارة عن جسيمات صغيرة أكبر مـــن الجزيئات الحقيقية وتنحصر أبعادها بين **10** , **1000** أنجستروم وتسمي الوسط المنتشر (**Phase Dispersée**) .

تبدو الجمل الغروية متجانسة وتشكل طوراً واحداً بالنسبة للعين المجردة ، ولكن فحص تلك المحاليل بالميكرسكوب يوضح أنها مؤلفة من عدد محدد من الجسيمات الصـــغيرة تسبح في وسط آخر قد يكون سائلاً أو غازياً ، ولذلك فالمحلول الغروي يشكل مجموعة غير متجانسة كثيرة الأطوار (أو ثنائية الأطوار) علي خـــلاف المحاليـــل الحقيقيـــة المتجانسة .

تلعب درجة تشتت الجسيمات دوراً كبيراً في تحديد المجموعات المنتشـــرة . وتـــزداد درجة التشتت كلما صغرت أبعاد الجسيمات ، فإذا كانت الجسيمات ترسب خلال فتـــرة زمنية محددة فإنها تشكل المعلقات (**Suspensions**) أما إذا كانت سرعة ترســـيبها غير قابلة للقياس تحت تأثير الجاذبية الأرضية وتشترك جسيماتها في الحركة البراونية للجملة فإنها تشكل مجموعة غروية .

يشكل محلول التراب في الماء جملة غروية تتمتع جسيماتها بأبعاد لا تزيد عـــــن 10^{-6} سم . وتتكون تلك الجسيمات من مجموعة من الجزيئات المختلفة ولكنها متجمعة ولها بنية ثابتة ضمن الوسط المنتشر (الماء) . وتتشكل أيضاً الجمل الغرويـــة مـــن جسيمات صلبة منتشرة ضمن وســـط غازي مثل الدخـــان والضباب وغيـــرها . ولكن

سيتركز بحثنا علي المجموعات الغروية في الوسط السائل لأهميتها العملية الكبيرة .

الخواص العامة للغرويات :

1- تتمتع بضغط أسموزي صغير جداً .

2- تبعثر الضوء المار عبرها .

3- تنتشر الجسيمات المنتشرة داخل وسط الأنتشار ببطئ شديد .

4- تمتاز الغرويات بعدم إستقرارها مقارنة بالمحاليل الحقيقية ولكنها أكثر إستقرار من المعلقات ويمكن إزالة إستقرارها بإضافة مواد كيميائية تقوم بدور المكتل لجسيماتها وتزيد بذلك سرعة ترسيبها بشكل كبير .

5- تتمتع الغرويات بظاهرة الهجرة الكهربائية مما يدل علي أنها جسيمات مشحونة .

6- تقوم الأغشية نصف المنفذة بفصل الجسيمات المنتشرة عن الوسط المنتشر (الماء) وتسمي تلك العملية فصل الجملة الغروية بالفرز (**Dialyse**) كما يمكن تسريع تلك العملية بتطبيق حقل كهربائي وتسمي عند ذلك طريقة الفصل بالفرز الكهربائي (**Electrodialyse**) .

* إذا أجرينا عملية مقارنة بين المحاليل الحقيقية من جهة والمحاليل الغروية من جهة أخري نلاحظ أن النوع الأول يتكون من جزيئات أو أيونات منحلة وتشكل طوراً متجانساً مع المحل (محلول كلوريد الصوديوم ، محلول الفينول ..) ولا تتمتع الجزيئات المنحلة بأي سطح فاصل مع المحل وتكون درجة تشتتها ثابتة مع الزمن . بينما تحتوي المحاليل الغروية جسيمات لها سطح يفصلها عن المحل وبالتالي فإنها تتمتع بطاقة سطحية وتزداد تلك الطاقة مع إزدياد السطح أي مع نسبة الإنتشار للجسيمات المعلقة إلي أن تصبح أبعاد تلك الجسيمات قريبة من أبعاد الجزيئات الحقيقية فنلاحظ هبوطاً مفاجئاً للطاقة السطحية النوعية (الطاقة السطحية لواحدة الكتلة) نظراً لإنعدام السطح الفاصل وحدوث حالة تجانس بين المادة المنحلة والمحل .

تصنيف المجموعات الغروية :

يمكن تصنيف المجموعات الغروية بطرق كثيرة ، إما إعتماداً علي الحالة

الفيزيائية للجسم المنتشر ولوسط الإنتشار ، أو إعتماداً علي الفه الجسيمات المنتشـــرة للمـــاء حيث تنقسم الي غرويات محبة للماء (Lyophiles) أو غرويات كارهة للماء (Lyophobes) .ويمكـــن تقسيمها الي غرويـــات ذات جسيمـــات كرويـــة الشكـــل (غرويات الألبومين ، غرويات كيكوجين ، ..) وغرويات متطاولة الشكل (غرويات السيليوز) ، وأخيراً يمكن تقسيمها تبعاً لدرجة تشتتها وتقسم الي ثلاثة أنواع رئيســـية هي :

- درجة الإنتشار الغروية وأبعاد جسيماتها أقل من 10^{-5} سم .
- درجة إنتشار متوسطة وتتراوح أبعاد الجسيمات بين 10^{-4} الي 10^{-5} سم .
- الجمل غير المتجانسة مجهرياً وتتمتع بجسيمات أبعادها أكبر من 10^{-4} سم .

بينما تصنف المحاليل المحتوية علي جسيمات تقل أبعادها عن 10^{-7} سم ضمن المحاليل الحقيقية .

<u>أ) مجموعات غروية محلولة في وسط صلب :</u>

- الطور المنتشر صلب (صلب في صلب) تكون المادة المتشتتة صلبة ومثال عليها الخلائط المعدنية والزجاج الملون ...... الخ .
- الطور المنتشر سائل (سائل في صلب) ، نذكر منها الجبن .
- الطور المنتشر غاز (غاز في صلب) ، الأسفنج ، الفحم النباتي .

<u>ب) مجموعات غروية منحلة في وسط سائل :</u>

- الطور المنتشر صلب (صلب في سائل) وتعتبر أهم أنواع الغرويات وأكثرها إنتشاراً ومنها محاليل الجزيئات الضخمة (البوليميرات) .
- الطور المنتشر سائل (سائل في سائل) وتعرف بالمستحلبات .
- الطور المنتشر غاز (غاز في سائل) وتعرف بالرغويات ومنها الصابون في الماء .

<u>ج) مجموعات غروية منحلة في وسط غازي :</u>

_ الطور المنتشر صلب (صلب في غاز) تكون كثافة المادة المشتتة صغيرة ممـــا يسمح للغاز بحملها مثل دخان التبغ والغبار في الهواء .

ونشير ألي أن الجسيمات يمكن أن تتكون من جزيئات ضخمة (بوليميرات) أو من

تجمع لأنواع مختلفة من الجزيئات (ميسيلاً) .

خواص المحاليل الغروية :

1- الضغط الأسموزي :

سجل العالم نولت في عام **1748** تجربتة الشهيرة والتي تمثلت بوضع الكحول في قربة (وعاء مصنوع من مثانة الحيوان) وأغلقها ثم وضعها في ماء نقي ، لاحظ إنتفاخ الوعاء بشكل كبير فسر الظاهرة بأن القربة عبارة عن غشاء نصف نفاذ يسمح بالمرور بينما لا يسمح للكحول بذلك . ويزداد الضغط في داخل الوعاء نتيجة دخول الماء وتسمي تلك الزيادة بالضغط الأسموزي .

غير أن فانت هوف إفترض وجود علاقة بين الضغط الأسموزي والحجم ودرجة الحرارة مشابهة لعلاقة الغاز الكامل :

$$\pi . V = nRT \longrightarrow \pi = CRT \qquad \ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث تمثل $C = n / V$ تركيز المادة المنحلة مقدره بالمول في ليتر .

عندما نفصل محلولين لهما تركيزان مختلفان (أو محلول ومذيب) بواسطة حاجز نصف نفاذ ، يمرر جزيئات المذيب فقط ، نلاحظ تدفق المذيب عبر الحاجز من المحلول ذي التركيز الأصغر الي المحلول ذي التركيز الأكبر بغية جعل التركيزين متساويين . يلزم إذاً تحقيق شرطان لظهور الضغط الأسموزي :

- وجود غشاء نصف نفاذ .
- يجب أن يفصل الغشاء بين محلولين مختلفين في التركيز .

* بتطبيق نظرية الضغط الأموزي علي المحاليل الغروية كما تطبق علي المحاليل الحقيقية ولكن صلاحية قانون فانت هوف محدودة في التراكيز الخفيفة جداً (أقل من

%1) بينما يظهر إنحراف كبير عن القانون في التراكيز العالية . وتعترضـــنا ثلاثـــة مشاكل أساسية عند تطبيق قانون فانت هوف علي المحاليل الغروية :

1-كيفية تقدير الوزن الجزيئي في حالة وجود إنحراف كبير عن قانون فانت هوف.

2- هل يمكن تفسير النتائج المستحصل عليها تجريبياً إستناداً الي أبعاد الجزيئـــات الضخمة (البوليميرات) .

3- هل يمكن أن تقدم النتائج المستحصل عليها من الضغط الأســموزي معلومـــات كافية عن الروابط القائمة بين الجزيئات الضخمة المنحلة فيما بينها من جهة ، أو من تلك الجزيئات والمحل من جهة أخري .

أجر الباحثان ماير ومس ميلان عام **1945** تعديل علي علاقة فانت هوف مـــن أجـــل المحاليل الغروية الغير كهرليتية معتمدين علي النتائج التجريبية :

$$\pi = \frac{RT}{\overline{M}n} \; \mathbf{C} + \mathbf{B} \; \mathbf{C}^2 + \mathbf{D} \; \mathbf{C}^3 + \; .... \qquad (2)$$

حيث ترمز **C** الي التركيز الوزني (جم / سم ^{3}) و $\overline{M}n$ الي متوسط الوزن الجزيئي العددي و **B** ، **D** عبارة عن ثوابت . يمكن إختصار العلاقة السابقة من أجل المحاليل المددة نسبياً بإهمال الحدود المتضمنة لتراكيز قوتها أكبر من الواحد ، وتصبح كما يلي:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{R\,T}{\overline{M}\,n} + \mathbf{B} \;\; \mathbf{C} \qquad .... \qquad (3)$$

تعطي هذه العلاقة متوسط الوزن الجزيئي العددي للجسيم الغروي عند دراسة الضـــغط الأسموزي بدلالة التركيز .

التوازن الترسبـــي الإنتشـــاري :

يتعرض الجسيم الغروي الي قوي مختلفة داخل المحلول الغروي وتـــؤدي تلـــك القوي الي إنتقال الجسيمات الغروية في أتجاهات مختلفة فهو ينتقـــل بتـــأثير الحركـــة الحرارية العشوائية من التراكيز العالية الي التراكيز المنخفضة ، كما أنه يتميز بحركة

براون الناتجة عن الصدمات التي يتلقاها الجسيم الغروي من جزيئات وسط الإنتشـــار والمتحركة تحت تأثير الحركة الجزيئية الحرارية ، وأخيراً الحركة الترسبية الناتجة عن قوة الجاذبية الأرضية والمؤثرة علي الجسيمات الغروية .

تعطي العلاقة (4) سرعة إنتشار الجسيمات الغروية (**dm / dt**) :

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = -\mathbf{D} \frac{dC}{dX} \qquad ..... \quad (4)$$

حيث ترمز **dm** الي كمية المادة المارة عبر السطح **S** خلال الزمن **t** وترمز **dC** الي تغير التركيز بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار **dX** ، ووضعت إشارة الناقص لأن **dC** تتغير بشكل عكسي مع تغيرات **dX** . أما **D** فإنهـا تمثـل معامـل الإنتشار والذي أعطاه أنيشتاين (**Einstein**) القيمة التالية مــن أجـل الجســيمات الكروية :

$$\mathbf{D} = \frac{R\,T}{N.6\pi\, r\, \eta} \qquad ..... \quad (5)$$

حيث **R** = ثابت الغازات ، **N** = عدد أفوجادرو

T = درجة الحرارة المطلقة ، **r** = نصف قطر الجسيم

η = لزوجة المحل

* تحدث عملية الإنتشار إذاً في حالة وجود تدرج في التركيز ضمن المحلول ، تعاكسها عملية الترسب التي تحدث من الأعلي الي الأسفل للجسيمات المتمتعة بكثافة أعلي مــن كثافة السائل ، أو من الأسفل للأعلي في الحالة المعاكسة . ويحدث بالنتيجة حالة توازن في الوسط محققاً شرط تساوي مجموع الطاقات الكيميائية طاقة الجاذبية الأرضية فـــي كل نقطة من نقاط المحلول :

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = ... = \mu_i + E_i = Cons. \qquad ..... \quad (6)$$

حيث ترمز μ الي الطاقة الكيميائية و E الي الجاذبية الأرضية أما الأرقام $i .. , 2,1$ فتشير الي مستويات مختلفة علي طول حقل الجاذبية الأرضية .

تعطي قيمة الجاذبية الأرضية بالعلاقة التالية :

$$E = (m - m^{\circ}) \; g \; h \; N \qquad ..... (7)$$

حيث ترمز m الي كتلة الجسيم الغروي و m° الي كتلة السائل المزاح (ظاهرة أرشيدس) ، و g الي تسارع الجاذبية الأرضية و h الي إرتفاع الجسيم عن سطح الأرض و N عدد أفوجادرو .

لنفرض أن :

$$m^{*} = m - m^{\circ} = m \left(\frac{d - d^{o}}{d} \right) \qquad ..... (8)$$

حيث ترمز d الي الكتلة النوعية للجسيمات المعلقة و d° الكتلة النوعية لوسط الإنتشار ونعلم أن علاقة الطاقة الكيميائية هي :

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \; Ln \; C \qquad ..... (9)$$

فإذا درسنا مستويين مختلفين من الوسط الغروي $1 \; , \; 2$ وإفترضنا حدوث عملية التوازن بينهما فيمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة التالية :

$$R\,T \; Ln\, C_1 + m^{*} g \; h_1 N = R\,T \; Ln\, C_2 + m^{*} g \; h_2 N \; ..... (10)$$

وبالتعويض عن m^{*} بقيمتها و m / d بحجم الجسيم الغروي نحصل علي العلاقة التالية:

$$Ln \; \frac{C_1}{C_2} = \frac{g\,N}{R\,T} \; V \; (d - d^{\circ}) (h_2 - h_1) \quad ..... (11)$$

وإذا كانت الجسيمات الغروية كروية الشكل فإن :

$$\text{Ln } \frac{C_1}{C_2} = \frac{g\,N}{R\,T} \quad \frac{4\pi r^3}{3} \quad (\mathbf{d} - \mathbf{d}^{\circ})(\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_1) \quad \ldots\ldots (12)$$

حيث ترمز **r** الي نصف قطر الجسيمات الغروية .

تستخدم تلك العلاقة لحساب أنصاف أقطار الجسيمات الغروية ، كما يمكن إستخدامها لحساب عدد أفوجادرو تجريبياً بإستعمال جسيمات غروية معروفة الأبعاد .

* نظراً للسرعة البطيئة التي تتحرك فيها الأجسام الغروية بفعل الجاذبية الأرضية نتيجة صغر حجمها فإن إستعمال القوة النابذة ضرورية لزيادة تلك السرعة لتصبح متناسبة مع زمن التجربة . وتستخدم لهذه الغاية المركزية (**Centrifugeuse**) أو فوق المركزية (**Ultracentrifugeuse**) .

نعلم أن قوة الجاذبية الأرضية تعطي بالعلاقة التالية في وسط كثلتة النوعية ρ :

$$\mathbf{F} = \mathbf{m}\ (1 - \bar{V}\rho)\ \mathbf{g} \qquad \ldots\ldots \quad (13)$$

حيث ترمز **m** الي كتلة الجسيم و $\bar{V}$ الي الحجم النوعي الجزيئي للجسيم الغروي ويساوي بدورة الي الحجم المولي الجزيئي مقسوماً علي أفوجادرو (**V / N**) .عند وصول الجسيم الي سرعته الحدية تصبح تلك تلك القوة مساوياً الي سرعة الجسيم (**dX/dt**) مضروبة بمعامل الإحتكاك **f** :

$$\mathbf{f}\ (\mathbf{dX/dt}) = (1 - \bar{V}\rho)\ \mathbf{m}\ \mathbf{g} \qquad \ldots\ldots \quad (14)$$

حيث أن مقلوب معامل الإحتكاك يساوي الي السرعة الموافقة لواحدة القوة .

لنطبق مجال قوي الدفع المركزي علي الجملة الغروية فتصبح العلاقة (**14**) كما يلي:

$$\mathbf{f}\ .\ (\mathbf{dX/dt}) = (1 - \bar{V}\rho)\ \mathbf{m}\,\mathbf{w}^2\,\mathbf{x} \qquad \ldots\ldots \quad (15)$$

حيث ترمز **w** الي السرعة الزاوية

و **x** الي المسافة عن محور الدوران

و ρ الي الكتلة النوعية للوسط الغروي .

تعتبر الكمية $\frac{dX / dt}{w^2 x}$ ثابتة من أجل نوع معين من الجزيئات المحددة . وفـــي محـــل معين مع ثبات درجة الحرارة وتسمي ثابت الترســـب (S) وتســـاوي الـــي ســـرعة الترسب
في مجال للدفع المركزي مساوياً للواحد وواحدات ثابت الترسب (s) تساوي الـــي 10^{-13} ثانية .

وجد العالم ستوكس (Stockes) أن معامل الإحتكاك يعطي بالعلاقة التالي :

$$F = 6 \pi \eta r \qquad \ldots\ldots \quad (16)$$

حيث ترمز η الي معامل اللزوجة . يمكن الإستغناء عن المعامل **f** بمعامل آخر قابـــل للقياس التجريبي وتتناسب معه وهو معامل الإنتشار (علاقة 5) .
يمكن إذاً الحصول علي علاقة جديدة إعتماداً علي العلاقتين (13) و (16) كما يلي :

$$M = \frac{R\ T\ s}{D\,(1 - \bar{V}\ \rho\,)} \qquad \ldots\ldots \quad (17)$$

تستعمل العلاقة (17) لحساب الوزن الجزيئي إعتماداً علي سرعة الترسب .
يمكن تطبيق نظرية التوازن الترسيبي الإنتشاري في حالة تطبيق مجال الدفع المركزي أيضاً حيث تتساوي سرعة تحرك الجسيمات للخارج مع ســـرعة الإنتشـــار للـــداخل .
تعطي سرعة الترسب في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$dn / dt = C \, . \, dX / dt = C\, w^2\, x\, M\,(1 - \bar{V} \rho\,)\,(1 / f) \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

بينما سرعة الإنتشار فإنها تعطي بالعلاقة التالية :

$$dn / dt = -\,(R\,T / f)\;\; dC / dX \qquad \ldots\ldots \quad (19)$$

تتساوي السرعتان في حالة التوازن :

$$dC / C = - \frac{M(1-\bar{V}\rho) w\, x\, dX}{R\,T} \quad ..... \quad (20)$$

بتكامل العلاقة (20) بين الحدين X_2 , X_1 نحصل علي ما يلي :

$$M = \frac{2RT\,Ln(C_2/C_1)}{(1-\bar{V}\rho) w^2 (X_2^2 - X_1^2)} \quad ..... \quad (21)$$

تعطي العلاقة (21) متوسط الوزن الجزيئي الوزني .

الترسيب الحبيبي :

لندرس ترسب الجسيمات الحبيبية المعلقة والتي تزيد أبعادها عن 10^{-4} سم وبالتالي فإنها لا تشترك في الحركة البراونية . يؤثر علي الجسيم الكروي المعلق قـوة تدفعـه للأسفل في حالة كون كتلتة النوعية d أكبر من الكتلة النوعية لوسط التشتت d° تعطي بالعلاقة التالية :

$$F = 4/3 \;.\; \pi\; r^3\; (d - d^{\circ})\; g \quad ..... \quad (22)$$

تزداد سرعة الجسيم بتأثير تسارع الجاذبيه الأرضية ويحدث تزايد لقوي مقاومة الوسط للحركة مع إزدياد سرعته تلك :

$$F_2 = f\,.\,u = 6\pi\, r\, \eta\, u \quad ..... \quad (23)$$

وفي مرحلة معينة تتساوي القوتان F_1 , F_2 وتصبح السرعة ثابتة :

$$4/3\,.\,\pi\; r^3 (d - d^{\circ})\, g = 6\pi\, r\, \eta\, u \quad ..... \quad (24)$$

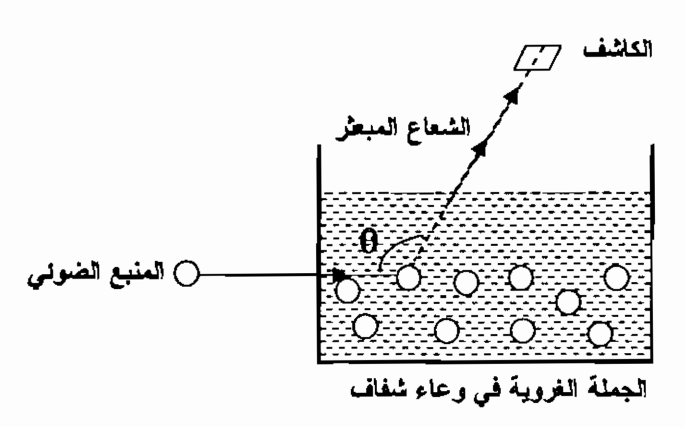
ومنه :

$$u = \frac{2}{9} \; \frac{r^2 (d - d^{o}) g}{\eta} \quad ..... \quad (25)$$

تستخدم العلاقة (25) لحساب أنصاف أقطار الجسيمات بدراسة سرعة تحركها في الوسط بعد معرفة لزوجة الوسط والكتلة النوعية لكل من الجسم الصلب المذيب . كما أنه بالإمكان تطبيق تلك العلاقة لحساب سرعة صعود الجسيمات الي السطح عندما تكون d° أكبر من **d** (حالة التعويم) .

الخواص الضوئية للغرويات :

تُبعثر المحاليل الغروية الضوء بدرجة كبيرة ، وكان أول الدارسين لهذه الظاهرة العالم تيندال (**1871**) وعرفت بإسمه . فلقد أرسل حزمة من الضوء الأبيض عبرجملة غروية من جسيمات الذهب ، وراقب الإشعاعات الضوئية المنطلقة بشكل عمودي علي مسار الحزمة الأصلية والناتجة عن إنكسار الأشعة الساقطة علي جسيمات الذهب . تراقب عادة الأشعه المبعثرة بدلالة الزاوية θ الفاصلة بين مسير الشعاع الساقط علي الجملة الغروية وبين المحور الذي تقاس عندة الإشعاعات المبعثرة (شكل **1**) :



(شكل 1) مخطط يوضح قياس الأشعة المبعثرة

تتعلق كمية الضوء المبعثرة علي جسيم ما بسطح ذلك الجسيم .

ولقد أعطي العالم ريلاي (**Rayleigh**) في عام **1871** أول قانون لتبعثر الضوء علي جسيمات صغيرة معلقة ضمن وسط مائع . تتناسب شدة الضوء المبعثر طرداً مع عدد الجسيمات في وحدة الحجم من المائع ، ومع مربع الجسيم الواحد (V^2) ، وتتناسب عكساً مع القوة الرابعة لطول موجة الضوء الساقط (λ^4) :

$$I = I^{\circ} K \frac{n V^2}{\lambda^4} \qquad ..... \quad (26)$$

وترمز **K** الي ثابت متعلق بالمجموعة المدروسة ويتعلق بقرنية إنكسار الطور المنتشر ووسط الإنتشار و I° الي شدة الضوء الساقط و **I** الي شدة الضوء المبعثر . ونظــراً لكون كمية الضوء المبعثرة تتناسب عكسياً مع القوة الرابعة لشدة الضوء فإن الضــوء وطول الموجة القصيرة (الضوء الأزرق) يتبعثر بشكل أكبر من الضوء ذو الموجــة الطويلة (الضوء الأحمر) ، وهذا ما يفسر اللون الأزرق للســماء واللــون الأحمــر للشمس عند غروبها .

تتناسب كمية الضوء الكلية المبعثرة في كل الإتجاهات والناتجة عن مرور حزمة ضوئية علي جملة غروية أو معلق مع درجة التعكر (**Turbidite**) للجملة . لنفرض أن حزمة ضوئية كثافتها I° عبرت محلول سمكه **X** وكانت كثافة الضوء النافــذ دون تبعثر **I** فإن :

$$I / I^{\circ} = e^{-tX} \qquad ..... \quad (27)$$

نلاحظ أن هذه العلاقة متشابهه لعلاقة إمتصاص الضوء (علاقة بيير لامبير) .

لزوجة المحاليل الغروية :

تتعلق لزوجة المحاليل الغروية بأبعاد وشكل الجسيمات ويعتمد عليها كثيــراً فــي دراسة محاليل الجزيئات الضخمة (البوليميرات) . أعطي العالم أينشتاين فــي عــام **1906** علاقة تربط بين لزوجة المحلول η ولزوجة المذيب η° والتركيز الحجمــي φ من أجل الجسيمات كروية الشكل :

$$\eta = \eta^{\circ} \quad (1 + 2.5\, \varphi) \qquad ..... \quad (28)$$

تسمي النسبة η / η° اللزوجة النسبية ويرمز لها بالرمز η_{rel} أما الكميــة $\frac{\eta}{\eta^{o}} - 1$ فإنها ترمز الي التزايد النوعي للزوجة نتيجة وجود الجسيمات الغرويــة ويرمــز لهــا

بالرمز η_{sp} . وإصطلح علي تسمية نسبة اللزوجة النوعية الي التركيز الوزني عنـــدما ينتهي التـــركيز الـــي الصفـــر ($\frac{\eta_{sp}}{C}$ عنـــدما $C \longrightarrow 0$) باللـــــزوجة المـــميـــزة ويرمز لها بالرمز [η] وتساوي الي :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \frac{\frac{\eta}{\eta^o} - 1}{C} \quad ..... \quad (29)$$

حيث ترمز c الي التركيز الوزني ويقدر بـــ جم/ سم^3 . وتحسب قيمة اللزوجة المميزة برسم القيم التجريبية لـــ η_{sp} بدلالة التركيز الوزني c وتمديد المنحني البيـــاني حتـــي يتقاطع مع محور العينات وتكون نقطة تقاطعة تلك مساوية الي [η] . وربط العـــالم Staudinger في عام 1932 بين اللزوجة المميزة والوزن الجزيئي للجسيمات المعلقة في العلاقة التالية :

$$[\eta] = K\ M \quad ..... \quad (30)$$

وتم تعميم العلاقة فيما بعد لتصبح أكثر شمولية من العلاقة السابقة :

$$[\eta] = K\ M^{\alpha} \quad ..... \quad (31)$$

حيث ترمز K الي ثابت يخض نوعاً معيناً من الجزيئات الضخمة (البوليميرات) و α كمية تعبر عن الشكل الهندسي للجزيئات الضخمة المنحلة ، وM للوزن الجزيئي .

الخواص الكهربائية وإستقرار الغرويات :

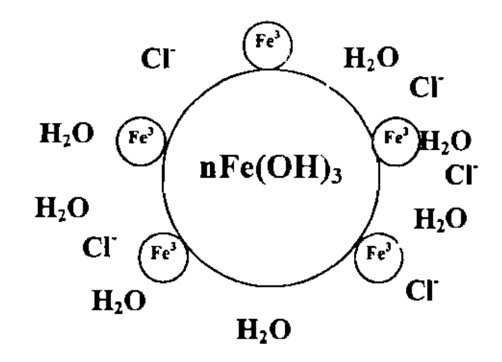
تحمل الجسيمات الغروية شحنة كهربائية فالغبار الموجود في الهـــواء وقطـــرات الماء المشكلة للغليوم كلها مشحونة كهربائياً ، ويستثني منها بعض محاليل الجزيئـــات الضخمة إذا وضعت الدقائق الغروية في حقل كهربائي ، ودرست حركـــة جســـيماتها بإستعمال المجهر الإلكتروني ، يلاحظ أن بعضها يتجة نحو القطب السالب بينما البعض

الآخـــر يتجه نحو القطـــب الموجـــب وتسمي هـــذه الظاهـــرة بالهجـــرة الكهربائـــية . (Electrophorese)

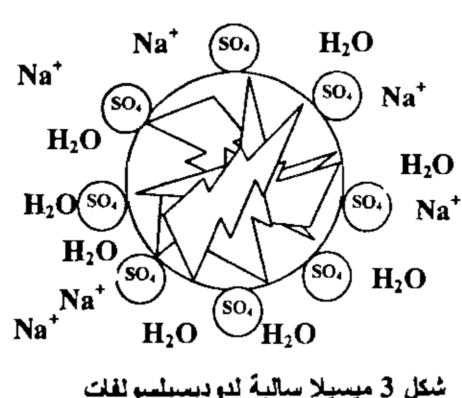
تحوي الغرويات المتجانسة كيميائياً دقائق موحدة الشحنة ، أمـــا ســـالبة أو موجبـــة . وتكتسب شحنتها إما بتإين الجزيئات المشكلة لها أو بإمتزاز نوعي لأيونات قادمة مـــن الوسط المذيب .

* أكدت الدراسات المتعاقبة لتلك الدقائق الغروية أنها تتشكل من طبقتـــين أساســـيتين ولذلك عرفت النظرية بإسم الطبقة الثنائية الكهربائية وهكذا فالجســـيم الغـــروي لـــيس جسيماً منتشراً ومؤلفاً من عدد كبير من الجزيئات ذات صفات فيزيائية معينة فحسب ، ولكنه يشكل معقد تكون فيه مادة الطور المنتشر (نواة الجسيم) علي علاقة فيزيائيـــة كيميائية محددة مع وسط الإنتشار (المذيب) تربطهما طبقـــة ثنائيـــة كهربائيـــة مـــن الأيونات ويربطهما في بعض الأحيان غلاف متين من جزيئات المذيب ، يسمي هـــذا المعقد المؤلف من مواد مختلفة ورتبطة ببعضها البعض بالميسيلا (Micelle) .

يشكل هيدروكسيد الحديد في الماء جسيمات غروية موجبة ناتجة عـــن إمتـــزازه لأيونات الحديد الثلاثة Fe^{+3} (شكل 2) . بينمـــا يشـــكل مركـــب دوديسيلســـولفات الصوديوم (Dodecylsulfate Sodium) جسيمات غروية مشحونة ســـلباً نتيجـــة عملية التأين للجزيئات المشكلة لتلك الجسيمات وإستقرار أيونات الكبريتات السالبة علي السطح (شكل 3) .



شكل 2 ميسيلا موجبة لهيدروكسيد الحديد



شكل 3 ميسيلا سالبة لدوديسيلسولفات

يمكن توزيع مصادر الشحنة الكهربائية علي الجسيمات الغروية إلي أربعة مصادر هي:

1 – إمتزاز عنصر علي سطح الجسم الصلب معطيــاً دقيقــة مشــحونة أمثلــة : هيدروكسيد الحديد الوارد أعلاه (شكل 2) .

يتميز يوديد الفضة بوجود كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم وأيونـــات اليــود ويعطـــي غرويات سالبة الشحنة ، بينما هو يمتز الفضة إذا كانت الكمية الزائدة في الوسط مـــن نترات الفضة ويعطي جسيمات غروية مشحونة إيجابياً .

2- تتمتــع بعض الجسيمـــات الصلبة بسطـــح يحتوي علي مجموعـــــات قابلـــة للتأين (SO_4^- , NH_2 , COOH , OH) وتتعلق الشحنة لبعض المركبات بقيمة pH الوسط .

أمثلة :- مركب دوديسيلسولفات الصوديوم الواردة أعلاه (شكل 3) .

- يعطي السيليس جسيمات موجبة أو سالبة تبعاً لقيمة pH الوسط

$$Si-OH_2^+ \rightleftharpoons Si-OH \rightleftharpoons Si-O^-$$

3- تفاعل كيميائي بين مادة مذابة والسطح الصلب .

أمثلة :

$$\underset{\text{صلب}}{Cu} + 2H_2S \rightleftharpoons \underset{\text{سطح سالب}}{Cu\ (SH)_2^{-2}} + 2H^+$$

$$\underset{\text{صلب}}{FeOOH} + HPO_4^{-2} \rightleftharpoons \underset{\text{سطح سالب}}{FeOH\ PO_4^-} + OH^-$$

$$\underset{\text{صلب}}{MnO_2\ ,\ H_2O} + Zn^{+2} \rightleftharpoons \underset{\text{سطح موجب}}{MnOOHOZn^+} + H^+$$

4- ظهور خلل في البنية البلورية نتيجة إحلال ذرة مكان ذرة أخري مختلفـــة معهـــا بالتكافئ ضمن البنية البلورية لأكسيد المعدن مما يؤدي الي ظهور شحنة كهربائية علي الذرة المبدلة .

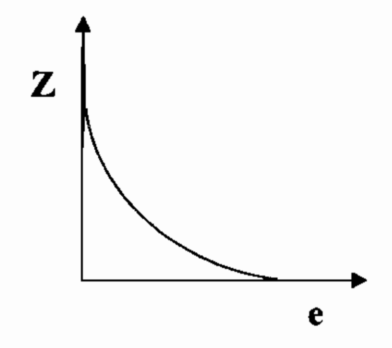
أمثلة :- يعطي إحلال ذرة من الألومونيوم مكان ذرة من السيليسيوم في داخل البنيـــة البلورية للسيليس شحنة سالبة .

- إحلال ذرة مغنسيوم مكان ذرة ألومونيوم في داخل الألومين يؤدي الي ظهور شحنة سالبة .

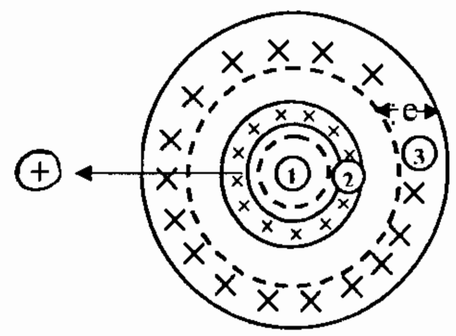
* عندما تتواجد الجسيمات المشحونة داخل الوسط المائي ، فإنها تقوم بعملية جذب كهربائي للأيونات المخالفة لها بالإشارة وتوجيه لجزيئات الماء القطبية القريبة منها ، وتدفع الشحنات المخالفة لها بعيد عن الميسيلا . تثبت الميسيلا علي سطحها الأيونات المعاكسة لها وعدد من جزيئات الماء مشكلة الطبقة الثابتة ، بينما يتكون حولها خيمة من الأيونات المعاكسة لها بالإشارة وتسمي الطبقة المنتشرة ، وتكون المجموعة بكاملها (الجسيم الأصلي مع الطبقة الثابتة والطبقة المنتشرة) متعادلة كهربياً (شكل 4) .

1- الجسيم الأساسي وشحنته الأساسية . 2- الطبقة الثابتة .

3- الطبقة المنتشرة وسمكها .



طبقة زيتا للطبقة المنتشرة
بدلالة سمكها



شكل (52) الدقيقة الغروية وطبقاتها الثلاث (الميسيلا)

إذا تعرضت الجملة الغروية لحقل كهربائي بغمس القطبين في داخل الجملة الغروية ، تهاجر الدقائق المشحونة بإتجاه القطب المخالف لها بالإشارة ، حاملة معها الطبقة الثابتة وجزيئات الماء الملتصقة بها . تتناسب سرعة الهجرة الكهربائية تلك مع الطاقة المطبق علي القطبين مقسوما علي المسافة بينهما ، كما تتناسب أيضاً مع الطاقة الموجودة بين سطح الجملة المتحركة من جهه والسطح الخارجي للطبقة المنتشرة وهو ما نسميه بالطاقة الإلكتروحركية أو طاقة زيتا (**Potentiel Zeta**) وتعطي بالعلاقة التالية :

$$\mathbf{Z} = \frac{K \quad e \quad q}{D} \qquad \ldots\ldots \quad (32)$$

حيث **z** = الطاقة الإلكتروحركية　　　**e** = سمك الطبقة المنتشرة

q = شحنة الجملة المتحركة من أجل واحدة السطوح .

D = ثابت العزل الكهربائي　　　**K** = ثابت متعلق بحجم الجسيم ويساوي الي 4π للجسيمات الكروية الكبيرة و 6π للجسيمات الكروية الصغيرة .

وتعطي حركية الهجرة الكهربائية **m** بالعلاقة التالية :

$$\mathbf{m} = \frac{V}{P} \quad \frac{Z\,D}{K\,\mu} \qquad \ldots\ldots \quad (33)$$

حيث ترمز **V** الي سرعة الهجرة الكهربائية (سرعة تحرك الجسيم) و **P** مقدار تدرج الطاقة (قيمة الطاقة بين القطبين مقسومة علي البعد بينهما) و **µ** الي اللزوجة .

وتبديل قيمة **Z** بما يساويها تصبح العلاقة (33) كما يلي :

$$\mathbf{m} = \frac{e\,q}{\mu} \qquad \ldots\ldots \quad (34)$$

ويرتبط إستقرار وثبات الجسيم المعلق بقيمة الطاقة الإلكتروحركية (طاقة زيتا) أو بسرعة الهجرة الكهربائية . تتمتع المعلقات الثابتة بطاقة الكتروحركية من مرتبة **50** ميلي فولت ، بينما يعطي الطاقة لأقل من **20** ميلي فولت معلقات غير ثابتة .

تتم عملية إحداث حالة عدم إستقرار للمعلـق الغـروي بإنقـاص قيمـة الطاقـة الإلكتروحركية وذلك بضغط الطبقة المنتشرة أو تكبير الطبقة الثابتة مما يخفـف مـن تأثير الشحنة المركزية للجسيم المعلق وبالتالي تحدث حالة عدم إستقرار للجملة الغروية تقود الجسيمات الغروية الي التجمع مع بعضها البعض (حالة تكتل) وتكوين جسيمات أكبر حجماً ووزناً مما يزيد من سرعة ترسيبها . وتستعمل لهذه الغاية الكهرليتات مثل أيونات الحديد والألومونيوم وغيرها .

قياس أوزان الجزيئات الضخمة (البوليميرات) المشكلة لمحلول غروي :

تتكون الجزيئات الضخمة (البوليميرات) من عدد كبير من الجـذور ويتجـاوز وزنها الجزيئي الـ **5000** . إذا تكون الجزئ من نوع واحد من الجـذور يرمـز لـه بالرمز **Xn** حيث تعبر **X** عن الجذور و **n** عن عدد تلك الجذور في الجزئ الواحـد ، بينما إذا كان يتكون من أنواع مختلفة من الجذور فيرمز له بـالرمز **Xn Ym Zd** ، وتكون أبعاد الجزيئات الضخمة محصورة بين **10 , 1000** $\mathbf{A^{\circ}}$.

* يوجد مركبات كبيرة الوزن الجزيئي وطبيعية المنشأ مثل الألماس والمواد البروتينية والأحماض النووية والنشاء وغيرها . كما يوجد الكثير من الجزيئات الضخمة المصنعة منها البلاستيك والكواتشوك والنايلون وغيرها .

تنحل تلك المركبات في الماء أو المذيبات الأخري مشكلة محاليل غروية مسـتقرة ومتميزة عن الغرويات الأخري بعدم تأثرها بالفعل التكتلي وإمتلاكها لبعض خـواص المحاليل الحقيقية ، ولكنها تشترك مع الغرويات بخواصـها الأساسـية نتيجـة طـول جزيئاتها الهائل والذي يقارب أبعاد الجسيمات الغروية ، ونذكر من تلك الخواص عدم مرورها عبر الأغشية نصف النفاذة وسرعة إنتشارها البطيئـة وخواصـها الضـوئية وغيرها .

* يوجد نوعين من محاليل الجزيئات الضخمة ، يتميز النوع الأول بإحتوائـه علـي جزيئـات ضخمة متساوية في الحجـم والوزن وبذلك فإن المحلول يكون وحيد التوزع (**Monodisperse**) ، بينما يحوي النوع الثاني علي جزيئات ضخمة مختلفـة فـي

درجة تجمعها وبالتالي فإنها تملك حجوماً وأوزاناً جزيئية مختلفة . نعتمد فـــي النـــوع الثاني علي حساب متوسط الوزن الجزيئي بطريقة الضغط الأسموزي أو بطرق أخري مهتمدة علي خواص المحاليل الغروية .

إن قياس الوزن الجزيئي إعتماداً علي خاصية الضغط الأسموزي تعطي متوسط الوزن الجزيئي العددي $\bar{M}$ n نظراً لإعتماد الضغط الأسموزي علي عدد الجسيمات الموجودة في وحدة الحجم من الجملة الغروية ، بينما قياس الوزن الجزيئـــي بطريقـــة تبعثر الضوء تعطي متوسط الوزن الجزيئي الوزني $\bar{M}$ n .

ليكن n_1 عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_1 فيكون وزنها الكلي $m_1 = n_1 M_1$

n_2 عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_2 فيكون وزنها الكلي $m_2 = n_2 M_2$

n_i عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_i فيكون وزنها الكلي $m_i = n_i M_i$

يعطي من أجل الجملة السابقة متوسط الوزن الجزيئي العددي بالعلاقة التالية :

$$\bar{M}\,\mathbf{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots\dots}{n_1 + n_2 + \dots\dots} = \frac{\sum n_i \ M_i}{\sum \ n_i} \quad \dots\dots (35)$$

وبطريقة مشابهة يمكن حساب متوسط الوزن الجزيئي الوزني :

$$\bar{M}\,\mathbf{m} = \frac{\sum n_i \ M_i}{\sum \ m_i} \quad \dots\dots (36)$$

وبما أن $m_i = n_i M_i$ فإن تبديلها بالعلاقة 36 يعطي ما يلي :

$$\bar{M}\,\mathbf{m} = \frac{\sum n_i \ M_i^2}{\sum \ n_i \ m_i} \quad \dots\dots (37)$$

نلاحظ أنه في الجمل الوحيدة التوزع تتساوي القيمتـــان $\bar{M}$ m و $\bar{M}$ n بينمـــا همـــا تختلفان في الجمل عديدة التوزع .

تحضير الغرويات

طريقة الإذابــة :

تحضير محاليل الجزيئات الضخمة بإجراء عملية إذابة لها في مذيب مناســب . وتعتبر عملية إختيار المذيب مهمة جداً لأن ذلك يؤثر علي الجملة الناتجة فإما أن تكون غروية أو محلول حقيقي لا يتمتع بصفات المحلول الغروي - فإذا كان المذيب جيــداً تتوزع الجزيئات بداخله بشكل إفرادي وتتشكل محلولاً حقيقياً ، أما إذا كانــت درجــة الإذابة ضعيفة نوعاً فإنها تشكل جملة غروية مؤلفة من تجمعات للجزيئــات الضــخمة داخل وسط الإنتشار (المذيب) . نذكر من تلك الأنواع محاليل البروتينات والصمغ في الماء .

طريقة الإنتشار : Dispersion

تحضر بعض أنواع الغرويات بإجراء عملية تجزأة للجسيمات الكبيــرة الــي أن يصل حجمها لمستوي الجسيمات الغروية ، حيث تتشكل ميسيلا مستقرة داخل الجملــة الغروية .

تتم عملية الإنتشار بإستعمال الطرق التالية :

1- **الطريقة الميكانيكية** : وتتم بتطبيق قوي ميكانيكية علي الجسم الصلب لتفتيته الي أجزاء صغيرة جداً ، ويضاف أثناء عملية التفتيت تلك مواد كيميائية تمنع التصــاق تلك الجسيمات مع بعضها من جديد (مواد فعالة سطحياً) .

2- **الإنتشار بإستعمال الموجات فوق السمعية (Ultrasons)** يتم تحويل الذبذبات الكهربائية ذات التوتر العالي الي موجات ميكانيكية تؤدي الي تنعيم المادة الصــلبة الموضوعة ضمن مجالها .

3- **الإنتشار بإستعمال القوس الكهربائي** تستعمل هذه الطريقة لتحضير غرويــات المعادن الثمينة وذلك بغمس قطبين من المعدن المراد الحصول علي معلقة في سائل ، ثم يقرب القطبين من بعضهما ويمرر التيار الكهربائي فيؤدي الي تناثر جســيمات المعدن علي شكل بخار يتكاثف بتأثير برودة السائل ويشكل معلقاً داخله

4- **طريقة الغسل المتتالي** للمادة الصلبة بالمذيب النقي : يمرر المـذيب (وسـط الإنتشار) النقي علي الجسم الصلب ذو الإذابة الضعيفة جداً مرات عديدة الـي أن يتشكل محلول غروي نتيجة تأثير حركة السائل علي بنية الجسم الصلب مما يـؤدي الي تفتيت أجزاء من سطحة و انتقالها الي المذيب .

5- **طريقة الببتزة (Peptisation)** : تتم عملية الببتزة بإضافة مـواد كيميائيـة تتفاعل مع مادة راسبة مشكلة جسيمات غروية مشحونة ومستقرة في داخل الوسط .

<u>طريقة التكاثف :</u>

تحضر الغرويات إنطلاقاً من محلول حقيقي بإجراء عملية تجميع للجزيئات مع بعضها البعض الي أن تشكل ميسيلا ثابتة داخل وسط الإنتشار ويستعمل عـادة لهـذه الغاية مواد كيميائية تقوم بعملية ربط للجزيئات مع بعضها حتي الوصول الي مرحلـة الجسيمات الغروية ، علماً أن هناك بعض المواد التي تتكاثف ذاتيـاً . ولكـن تشـكل الجسيمات الصغيرة لا يكفي للحصول علي مجموعات غروية مستقرة لمدة طويلة مـا دامت غير مستقرة تكتلياً (قابلة للتكتيل) ، ولذلك فإن مرحلة التجمع لابد أن تقف عند حد تشكل الغرويات وأن لا تنتقل الي تشكيل التكتلات الكبيرة ، وبالتالي تحولهـا الـي معلقات تم ترسبها . ويعتبر تشكل الطبقة الثنائية الكهربائية ضماناً لثبـات الغرويـات وإستقرارها .

" أمثلـــة محلولـــة "

مثــال 1 :-

الضغط الأسموزي عند درجــة **25**م لمحلــول مــن مــادة برتونيـــة تركيزهـــا **13.46**جرام/لتر يساوي **9.91** سم ماء . إحسب الوزن الجزيئي للبروتين المذاب .

الحــــل :-

نحول الضغط الأسموزي من سم ماء الي ضغط جو :

$$9.91 \times 10^{-2} \times 0.09678 = 0.9590898 \times 10^{-2}$$ ضغط جو

تعطي علاقة الضغط الأسموزي بدلالة التركيز كما يلي :

$$\pi = \frac{m}{M} \; R \; T$$

وبالتطبيق العددي للعلاقة نحصل علي ما يلي :

$$0.959 \times 10^{-2} = 0.082\,(273 + 25)\,\frac{13.46}{M}$$

ومنه فإن الوزن الجزيئي $M = 34297$

مثــال 2 :-

الضغط الأسموزي لمحلول تركيزه **32.6** جرام/لتر من مادة منحلة يســاوي الـــي **2.43** ضغط جو عند درجة الصفر المئوي. كم تصبح قيمة ذلك الضغط عند درجة **20** م لمحلول تركيزه **90.1** جرام/لتر من المادة نفسها .

الحـــل :-

لنفرض أن الوزن الجزيئي للمادة هو **M** إذاً :

$$2.43 = \frac{32.6}{M}\,(273)\;R \qquad ...(1)$$

$$\pi = \frac{90}{M} \ (293) \ R \qquad ...(2)$$

بقسمة العلاقة **1** علي العلاقة **2** وحساب قيمة الضغط للمحلول الثنائي = **7.21** ضغط جو .

مثـــال 3 :-

لدينا جسيمات من الذهب معلقة في الماء وأنصاف أقطارها هي كالآتي :

أ) **0.01** مم　　　ب) **100** ميكرون　　　جـ) **1.5** ميكرون

ما هو الزمن اللازم لهبوط كل منها مسافة **1** سم عند درجة **20** م . علماً بأن الكتلـــة النوعية للذهب **19.3** ولزوجة الماء عند تلك الدرجة 1.007×10^{-2} بويز .

الحـــــل :-

يعطي قانون الترسيب الحبيبي كما يلي :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r\,(d - d^{o})\,g}{\eta} = \frac{h}{t}$$

وبتطبيق القانون عددياً علي الحالة (أ) نجد ما يلي :

$$\frac{1}{t_1} = \frac{2}{9} \frac{(0.01)^2 \times 10^{-2}\,(19.3 - 1)980}{1.007 \times 10^{-2}}$$

الزمن الأول $t_1 = 2.509$ ثانية (زمن الحالة أ)

الزمن الثاني $t_2 = 7$ ساعـــــة (زمن الحالة ب)

الزمن الثالث $t_3 = 3.6$ عـــام (زمن الحالة ج)

مثـــال 4 :-

درست جملة غروية لمسحوق الذهب بواسطة المجهر وجمعت النتائج التجريبية في الجدول التالي :

25.0	40.4	67.6	140.0	219.8	328.9	601.2	959.4	n
11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	Δ h

حيث تمثل **n** عدد الجسيمات الغروية التي تم عدها بواسطة المجهــر بــين مســتويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار **h Δ** . فإذا علمت أن الجسيمات كرويــة الشــكل ونصف قطرها **62.5×10^{-7}** سم والكتلة النوعية للذهب **19.32** جرام/سم^3 وأن درجة حرارة التجربة **16.7** م . أحسب عدد أفوجادرو إعتماداً علي تلك النتائج .

الحـــل :-

نعلو أن علاقة التوازن الترسيبي الإنتشاري هي :

$$\mathbf{Ln}\ \frac{C_1}{C_2} = \frac{G\ N}{R\ T}\ \frac{4\pi r^3}{3}\quad (\mathbf{d} - \mathbf{d}^{\circ})(\mathbf{h_2} - \mathbf{h_1})$$

نعتبر أن d° تساوي الواحد وأن قيم **C** بالقيم **n** لأنها تمثل التركيز . يمكن إذاً حساب عدة قيم لعدد أفوجادرو من أجل مستويات مختلفة .

الحالة الأولي : نختار n_1 مع n_5 فيكون :

$$140 = n_5\ ,\ 959.4 = n_1 \qquad 44.4 = 11.1 \times 4 = h$$

نبدل في العلاقة أعلاه :

$$\mathbf{Ln}\ \frac{959.4}{140} = \frac{4\times 981\times N\times 44.4\times 10^{-4}\times 3.14\,(62.5\times 10^{-7})^3\times 18.32}{8.315\times 10^7\times 289.9\times 3}$$

ومنه $N = 5.69 \times 10^{23}$

تعامل مستويات أخري بالطريقة السابقة نفسها ونحصل علي النتائج التالية :

$h_2 - h_6 \qquad N = 6.45 \times 10^{23}$

$h_3 - h_7 \qquad N = 6.19 \times 10^{23}$

h_4 - h_8 $N = 6.42 \times 10^{23}$

وتحسب القيمة المتوسطة فتكون 6.19×10^{23} وتعتبر تلك القيمة قريبة جداً من قيمةعدد أفوجادرو 6.023×10^{23}

مثال 5 :-

أجري أحد الباحثين تجربة لقياس الوزن الجزيئي لمادة كاربونيل الهيموجلوبين مستعملاً جهاز (طريقة التوازن في مجال قوي الدفع المركزي) .
يلخص الجدول التالي نتائجه التجريبية علي محلول تركيزة الأولي 1 جرام في 100 سم^3
من المحلول :

X_1	4.36	4.41	4.46	4.51	4.56	4.61
X_2	4.31	4.36	4.41	4.46	4.51	4.65
C_1 %	0.64	0.73	0.83	0.93	1.06	1.22
C_2 %	0.56	0.64	0.73	0.83	1.93	1.06

إذا علمت أن : T = 293.3 كيلفن و W = 912 ثانية $^{-1}$
و V =0.749 مل / جرام والكتلة النوعية المتوسطة للمحلول ρ = 0.9988 جرام/مل . إحسب الوزن الجزيئي لمادة كاربونيل الهيموكلوبين .

الحـل :-

تعطي علاقة التوازن ضمن الشروط السابقة كما يلي :

$$M = \frac{2\,R\,T\,Ln\,(C_2/C_1)}{(1-\bar{V}\,\rho)\,w^2\,(X_2{}^2 - X_1{}^2)}$$

نطبق تلك العلاقة علي القيم الواردة في الجدول ، ونحصل علي قيم متقاربة للوزن الجزيئي يكون متوسطها **7200** . ونعطي فيما يلي مثالاً واحداً :

$$\mathbf{X_1 = 4.56\ Cm} \qquad \mathbf{C_1 = 1.061\ \%}$$

$$\mathbf{X_2 = 4.61\ Cm} \qquad \mathbf{C_2 = 1.22\ \%}$$

$$\mathbf{M} = \frac{2\times 8.315\times 10\times 293.3\, Ln\,\dfrac{1.22}{1.061}}{(1-0.9988\times 0.749)(912)^2\,[(4.61)^2-(4.56)^2\,]} = \mathbf{70900}$$

وهكذا نتعامل النتائج الأخري .

<u>مثـــال 6 :-</u>

في جهاز لقياس اللزوجة تم إستعمال كرة زجاجية قطرها **0.4** سم لقيـــاس لزوجـــة سائل . فإذا علمت أن تلك الكرة قد إستغرقت زمناً قدره **5** ثانية لقطع مسافة **18** ســـم ضمن السائل . فإحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل علماً بإن الكتلة النوعية للسائل **1.2** جرام / سم ^{3} وللكرة الزجاجية **1.7** جرام / سم^3 .

الحـــــل :-

تعطي علاقة الترسب الحبيبي كما يلي :

$$\mathbf{u} = \frac{2}{9}\ \frac{r^2\,(d-d^{\circ}\,)\,g}{\eta}$$

ولكن السرعة **u** تساوي المسافة **h** مقسومة علي الزمن **t** أي : $\mathbf{u = h / t}$

إذاً :

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{2\,t\,r^2}{9\,h}\ (\mathbf{d - d^{\circ}})\ \mathbf{g}$$

نبدل بالقيم العددية :

$$\eta = \frac{2\times5\times(0.2)^2}{9\times18}\ (1.7-1.2)\ 981 = 1.211$$

اللزوجة = **1.211** بويز (**Poises**) أي جرام . سم$^{-1}$. ثا$^{-1}$

أما اللزوجة الحركية للسائل فإنها تساوي الي الزوجة مقسومة علي الكتلة النوعية :

اللزوجة الحركية = $\frac{\eta}{d^o}$ = $\frac{1.211}{1.2}$ = **1** ستوكس (**Stocks**) أي سم$^{+2}$. ثا$^{-1}$.

<u>مثـــال 7 :-</u>

يعطي الجدول التالي اللزوجة النوعية (η_{sp}) لقسمين مختلفين في مجال التركيز من محلقول نتروسيليلوز في خلات البوتيل عند درجة **20** م :

القســـــم الأول :

التركيز (مول)	C	0.00682	0.0136	0.0273	0.0545	0.109
اللزوجة النوعية	η_{sp}	0.760	1.593	4.575	17.85	104.2

القســـــم الثاني :

التركيز (مول)	C	0.00114	0.00227	0.00455	0.00909	0.0182
اللزوجة النوعية	η_{sp}	0.444	1.060	2.858	10.8	68

علماً بأن قيمة الثابت $K = 1.4 \times 10^{-3}$ للجملة الغروية المدروسة .

عين قيمة الوزن الجزيئي لنتروالسيليلوز في القسمين السابقين .

الحــــــل :-

تعطي اللزوجة النوعية بالعلاقة التالية :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^o}{\eta^o}$$

حيث ترمز **η** الي لزوجة المحلول و **C** الي التركيز و **η^o** الي لزوجة المذيب النقي .

وتعطي اللزوجة المميزة [η] بالعلاقة التالية :

$$[\eta] = K\ \bar{M}$$

حيث ترمز **M** الي الوزن الجزيئي . والعلاقة التي تربط بين النوعين مـــن اللزوجـــة هي:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

لتحديد قسمة اللزوجة **[η]** نرسم النسبة $\frac{\eta_{sp}}{C}$ بدلالة **C** وتكون نقطـــة التقـــاطع مـــع محور العينات ممثلة للقيمة **[η]** (أي قيمة اللزوجة النسبية من أجل التركيز المنتهي الي الصفر) . ولكن نظراً لصعوبة تحديد تلك القيمة بالرسم نتيجـــة الهبـــوط الشـــديد للمنحني البياني ، يفضل الإستعاضة عنه بالمنحني البياني $\text{Log}\ \frac{\eta_{sp}}{C}$ بدلالة **C** ومن ثم نحصل علي قيمة **Log [η]** وبالتالي قيمة **[η]** . بعد ذلك تطبق العلاقة التالية :
$[\eta] = K\bar{M}$ ومنها نحدد قيمة الوزن الجزيئي . وتكون النتائج كما يلي :

الوزن الجزيئي في القسم الأول = **58000**

الوزن الجزيئي في القسم الثاني = **240000**

نلاحظ فرقاً كبيراً بين القيمتين رغم كون المركب نفسة في الحالتين ، يفسر ذلك بعـــدم صلاحية العلاقة في كافة مجالات التركيز ، ولذلك يجب إستخدام العلاقة المعدلة :

$$[\eta] = K\ \bar{M}^{a}$$

<u>مثـــال 8 :-</u>

أ) معلق يحوي أوزاناً متساوياً من الجسيمات وزنها الجزيئـــي **20000 , 10000**

أحسب (أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي $\bar{M}$ **n** والوزني $\bar{M}$ **m** .

(ب) إذا كانت أعداد الجزيئات متساوية أحسب $\bar{M}$ **n** و $\bar{M}$ **m** .

الحـــــل :-

$$m = m_1 = m_2$$

أ)

$$\bar{M}\ m = \frac{mi\ \ Mi}{mi} = \frac{m\ (10000+20000)}{2m} = 15000$$

$$\overline{M}\,\mathbf{n} = \frac{n_1 \times\ 10000 + n_2 \times 20000)}{n_1 + n_2}$$

ولكن لدينا :

$$\mathbf{m_1 = m_2 = n_1M_1 = n_2\,M_2}$$

وبالتالي :

$$\mathbf{n_1 = 2n_2}$$

إذاً :

$$\overline{M}\ \mathbf{n} = \frac{40000}{3} = \mathbf{13333}$$

ب)

$$\mathbf{n_1 = n_2}$$

$$\overline{M}\ \mathbf{m} = \frac{n_1 M_1^{\,2} + n_2\ M_2^{\,2}}{n_1\ M_1 + n_2 M_2} = \mathbf{16667}$$

$$\overline{M}\ \mathbf{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \mathbf{15000}$$

" الأسئلـــــــة "

1- محلول عديدي أيزو البوتيلين (Polyisobutylene) في حلقي الهكسان تركيزه 0.01 جرام / سم^3 . أحسب قسمة الضغط الأسموزي عند درجة 25 م إعتماداً علـــي العلاقة التالية :

$$\pi / C = RT / \overline{M}n + BC$$

علماً أن $\overline{M}n = 254000$ و $B = 6.32 \times 10^{-4}$ من أجل ضغط أسموزي مقدار بالدينة / سم^2 وتركيزاً مقدراً بالجرام / سم^3 .
قارن النتيجة المستحصل عليها مع حالة المحلول المثالي .

2- مادة عضوية منحلة في الماء تعطي ضغطاً (أسموزي) يعادل إرتفاع عمود مـــن الماء قدره 10 سم عند درجة 25 م . فإذا علمت أن الوزن الجزيئي للمادة العضـــوية يعادل 40000 جرام للمول الواحد . فإحسب تركيز المحلول .

3- تم إستعمال كرة (كتلتها النوعية 1.3 جرام / سم^3 قطرها 0.6 سم لقياس لزوجـــة سائل كتلته النوعية 0.987 جرام / سم^3 وذلك في جهاز قياس اللزوجة .
فإذا علمت أن الكرة قد إستغرقت زمناً قدره 3.1 ثانية لقطع مســـافة قـــدرها 79ســـم ضمن السائل . أحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل .

4- يعطي الجدول أدناه الضغط الأسموزي عند درجة 20 م لمحلول نيتروالسيليلوز في الأسيتون بدلالة التركيز :

التركيز (جرام / سم ^{3})	1.16	3.66	8.38	19.0
الضغط الأسموزي (سم ماء)	0.62	2.56	8.0	25.4

إحسب النسبة الحدية π / C ومن ثم إحسب $\overline{M}n$.

5- تم الحصول علي حمض AND وزنه الجزيئي $5 \times 10^{+6}$ ، وثابت ترسبه (s) يساوي 13.2×10^{-13} بينما حجمة النوعي الجزيئي $\overline{V}$ عند درجة 20م هو 0.530 .

أحسب معامل الإنتشار لهذا الحمض .

6- لزوجـة الزجاج السائل عند درجة 800 مْ هي 10^6 بويز وكتلتـة النوعيـة 3.5 جرام / سم^3 . ما هو الزمن اللازم لتقطع كرة من البلاتين مسافة 1 سم خـلال ذلـك الزجاج السائـل مع العلم أن الكتلـة النوعية للكرة في تلك الدرجة من الحرارة هـي 20 جرام / سم^3 .

7- ما هي قيمة الضغط الأسموزي عند درجة 37 مْ لمحلول يحوي 1.71 جرام مـن السكروز (M = 342) المنحلة في 100 مل من الماء والذي علي تماس مـع المـاء النقي بواسطة غشاء نصف نفاذ .

8- يعطي محلول هيموجلوبين المستخرج من الحصان في الماء وعنـد درجـة 20 م القيم التالية :

$$D = 6.3 \times 10^{-7}\ Cm / Sec \qquad \bar{V} = 0.749$$

$$S = 4.41 \times 10^{-13}\ Sec \qquad \rho = 0.9982\ g / Cm^3$$

أحسب الوزن الجزيئي لمادة الهيموجلوبين .

9- يعطي محلول نترات السيليلوز في الأسيتون (الوزن الجزيئي 140000) القـيم التالية :

$$dn / dC = 0.105\ Cm^3 /g \qquad n^{\circ} = 1.3589$$

أحسب نسبة الضوء النافذ الي الضوء الساقط علي محلول منه تركيزه 20 جرام / لتر وسمكه 1 سم عند طولي الموجة $4000 , 7000\ A^{\circ}$.

10- تم دراسة التوازن الترسيبي الإنتشاري لمحلـول غـروي (Rouge Congo) وحيد التوزع بإستعمال فوق المثقلة ضمن الشروط التالية :

التركيز الأولي للجزيئات الضخمة 0.10 جرام / لتر .

سرعة الدوران n = 299.6 دورة / ثانية ($W = 2 \pi n$)

الحجم النوعي الجزئي $\bar{V}$ = 0.60 والكتلة النوعة ρ = 1 جرام / سم ^{3}

$X_1 = 5.72$ Cm $C_1 = 39.76$ $X_2 = 5.75$ $C_2 = 42.18$

أحسب الوزن الجزيئي لتلك الجزيئات الضخمة .

11- تم تعيين الوزن الجزيئي للألبومين إعتماداً علي التوازن الترســيبي الإنتشـــاري وبإستخدام المثقلة . فإذا علمت أن :

$X_1 = 4.33$ Cm $C_1 = 0.645\%$ $C_2 = 1.3\%$ $X_2 = 4.63$Cm

$\bar{V} = 0.748$ ml /g ρ = 1 g / ml

عدد الدورات في الدقيقة لمحور المثقلة ($W = 2\pi n$) 8200 = n

أحسب الوزن الجزيئي للألبومين .

الباب الثامن
كيمياء الحفز



الباب الثامن

" كيمياء الحفز "

Catalysis

مقدمـــــة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامــل الحفــازة وتحضــيرها وخواصها وأيضاً الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية . سواء في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة .

عملية الحفز : Catalysis

هذه العملية هي التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) وأما أن تكون هذه العمليـــة متجانســـة أي أن المتفـــاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعني أن يختلــف صـــنف الحفازات عن المتفاعلات .

العوامل الحفازة (الحفازات) : Catalysts

هي المواد التي تضاف الي التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي ، سمي العامل الحفاز موجب أي أن هناك عوامل حفــازة موجبـــة ، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة .
ولقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحافز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة كذلك وجد أن العامل الحافز يشارك فـــي التفاعل ذاته ، حيث تكون المشاركة عن طريق تكوين مرحلة المركب الوسط النشـــط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحافز دون أن يتغير كيميائياً ولكن أحياناً نجد أن العامل الحافز الصلب قد يتغير من بللورات خشـــنة الي بللورات ناعمة في نهاية التفاعل كما يحدث في بللورات ثـــاني أكســـيد المنجنيـــز

MnO_2 عند إستخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم فنجد أن هذه البللورات تتحول في نهاية التفاعل الي بودرة ناعمة . وهذا تغيير فيزيائي في الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات :-

1-لابد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن 10^{-13} جرام مكافئ من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تكفي إحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين في وسط مائي .

2-كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإتزان في التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية علي التفاعل الطردي والعكسي . ومثال ذلك نجد 19% من يوديد الهيدروجين تتحلل عند 350 مْ وفي الجدول التالي رقم (1) نجد أن الإتزان يعتبر ثابتاً في تحويل البارالدهيد إلي الدهيد علي الرغم من الأخذ في الإعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

جدول رقم (1)

تأثر إختيار عامل الحفز عند 60.5 مْ من التفاعل العكسي لتحول البارالدهيد إلي الدهيد

عامل الحفز	كمية عامل الحفز المستخدمة	الزيادة في الحجم عند القرب من الإتزان
ثاني أكسيد الكبريت SO_4	**0.068**	**8.19**
كبريتات الزنك $ZnSO_4$	**2.7**	**8.13**
حمض الهيدركلوريك HCL	**0.13**	**8.15**
حمض الأكساليك $(COOH)_2$	**0.52**	**8.27**
حمض الفوسفوريك H_3PO_4	**0.54**	**8.10**

3 - أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص - حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الإيثانول الي ماء وإيثلين في وجود أكسيد

الألومونيوم كعامل حافز ، بينما يتحلـل الكحـول الإيثلـي الـي الهيـدروجين والأسيتالدهيد في وجود النحاس كعامل حفز كما يلي :-

$$CH_3 . CH_2OH \xrightarrow{Cu} CH_3 . CHO + H_2$$

$$CH_3 . CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

وتقسم التفاعلات الحفزية الي نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وفيما يلي بعض الأمثلة :-

(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة :

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{No} 2SO_3 .$$

$$CH_3 . CHO \xrightarrow{I_2} CH_4$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 .$$

$$CH_3 . COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H+ / OH-} CH_3 . COOH + C_2H_5OH .$$

(ب) التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة :-

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2SO_3$$

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{Fe} 2NH_3$$

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

تحضير العامل الحافز : Preparation of Catalyst

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف إستخدامه في المعمل بمساحة سطح صغيرة ، وبفاعلية قليلة قياسياً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة حيث يمتاز الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية ، ويمكن تقسيم العوامل الحفازة مـن ناحية التحضير الي نوعين .

العامل الحافز الفلزي والعامل الحافز المركب :

فالعامل الحافز الفلزي هو الذي يحضر علي هيئات مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون علي هيئة محلول غروي أو معلق بينما العامل الحافز المركب يحتوي علي مركب واحد أو عدة مركبات وتختلف نسبة أحد المركبين الي الآخر ، فأحياناً يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جداً ، وهذه النسبة البسيطة تعمل علي زيادة وتحسين خواص العامل الحافز ، وهذه المادة المضافة الي عامل الحفز بنسبة ضئيلة تسمي بالمنشط **Promoter** وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة ، والعمل علي تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز وعند ذلك يسمي بالسند أو الحامل **Carrier , Support** .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحافز وهي :

لابد من إختيار المادة المستعملة في تحضير العامل الحافز ، ولابد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها ، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية الي العامل الحافز المطلوب وأيضاً يجب تجهيز العامل الحافز علي شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب علي حامل ، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من عمليات الأكسدة والإختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من فلز النحاس بإختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا الي محلول نترات النحاس ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه الي دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً علي التركيب الكيميائي للمادة الناتجة وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات للحصول علي الأكاسيد الفلزية أو علي الفلزات نفسها ، زذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتي تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتبقي الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة: Homogeneous Catalytic Reactions

* هناك أمثلة كثيرة علي التفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :-

1- تفاعلات الأسترة والتصببن للإسترات بواسطة الأحماض .

2- تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول .

3- تفاعلات تحول السكريات .

4- تفاعلات البلمرة للأوليفنيات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .

5- تفاعلات البلمرة للأوليفنيات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .

6- تفاعلات الألكلـــة للبارفينيات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورن أو فلوريد الهيدروجين .

7- تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الأنزيمات .

ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكـــوين مركـــب وسط نشط ، ويكون نتيجة إتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلـــك أكسدة حمض الأرثوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين

$$H_3PO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \xrightarrow{2HI} H_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثـــم بعـــد فتـــرة يتكون لون بني يعزي إلي تكوين اليود وفي نهاية التفاعل يعود الي عديم اللون . وهذا يدل علي أن التفاعل يتم علي خطوتين : الأولي ويتكون فيها المركب الوسط وهو اليود كما يلي :-

الخطوة الأولي :-

تكوين المركب الوسط النشط :

$$K_2S_2O_8 + 2HI \longrightarrow I_2 + H_2SO_4 + K_2SO_4$$

المركب الوسط النشط (بني اللون)

الخطوة الثانية :-

وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرثوفوسفوريك إلي حمض الفوسفوريك كما يلي :-

$$H_3PO_3 + H_2O + I_2 \longrightarrow 2HI + H_3PO_4$$

وهناك مثال آخر علي ذلك : وهو أكسدة أيون الثيوكبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود وسط حامضي أي أن :

$$2S_2O_3^{-2} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow S_4O_6^{-2} + 2H_2O$$

وعامل الحفز هنا أيون اليود (I^-) حيث وجد أن هذا التفاعل يتم علي ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما IO^- , I_2 كما يلي :-

$$I^- + H_2O_2 \longrightarrow IO^- + H_2O$$

$$I^- + IO^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O$$

$$I_2^- + 2S_2O_3^{-2} \longrightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^-$$

التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية :-

لنفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز ، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل حفز لمعرفة مدي التغير في طاقة الوضع لكل منهما . نجد في حالة عدم وجود عامل حافز يكون التفاعل كما يلي :-

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow C + \ldots\ldots$$

متفاعلات   مركب وسط نشط   ناتج

ولكن عند وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم علي خطوات هي :-

1- تكوين المركب الوسط النشط ACat نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :-

$$A + Cat\ (\text{عامل الحفز}) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ACat\,.$$

2- تكوين المركب المعقد النشط (AB^*) Cat نتيجة التفاعل المركب الوسط النشط الناتج من الخطوة الأولي مع المادة المتفاعلة الثانية :

$$A\,Cat + B \xrightarrow{k_3} (AB^*)\ Cat \quad \text{مركب معقد نشط}$$

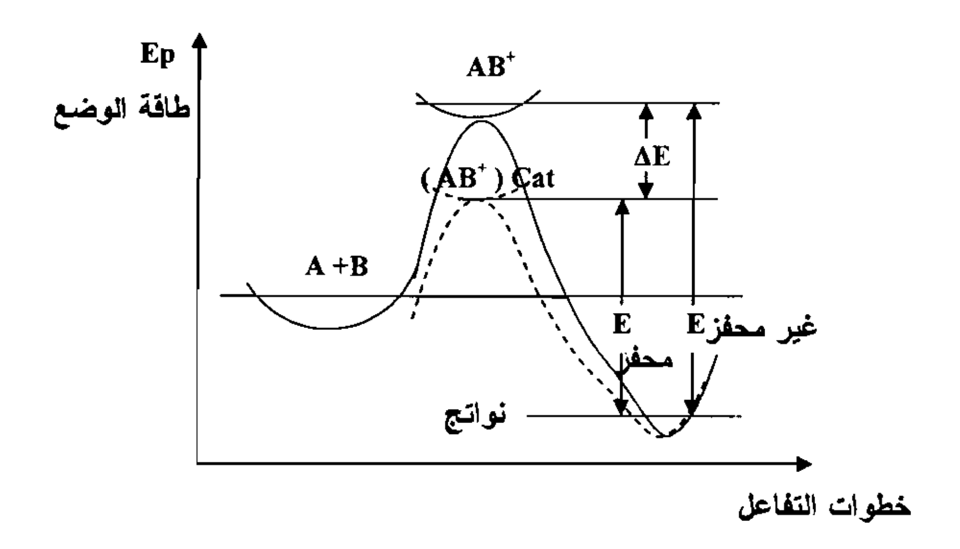
3- تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز :-

$$(AB^*)\ Cat \xrightarrow{k_4} Cat + C \quad (\text{ناتج})$$

وشكل التغيرفي طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات غير الحفزية أما العمليات الحفزية فنلاحظ أن المركب الوسط ينتج أولاً كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط ACat . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط (AB^*) Cat الذي تكون طاقته مقابلة لأعلي وضع في منحني الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط (AB^*) Cat الذي تكون طاقته مقابلة لأعلي وضع في منحني الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط (AB^*) Cat الي الحالة النهائية علي اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات غير الحفزية ولو أن شكل الإنتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلي ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة أي أن :-

$$AB^* + Cat \longrightarrow (AB^*)\,Cat + \Delta H$$

وعندما تكون ΔH أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار ΔE عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل التالي :-



ونجد إختلاف طاقة التنشيط بإستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار **40** كيلو جول/مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار 2.5×10^8 مرة عند درجة حرارة **300** درجة مطلقة .

الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة :

Kinetics of Homogeneous Catalytic Reactions :-

تبين مما سبق أن التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم علي ثلاث خطوات هي :

$$A + Cat \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Acat . \qquad (1$$

المركب الوسط النشط

$$A\,Cat + B \xrightarrow{k_3} (AB^*)\ Cat \qquad (2$$

مركب معقد نشط

$$(AB^*)\ Cat \xrightarrow{k_4} Cat + C \qquad (3$$

(ناتج)

أوضحت نظريـــة المعقد النشـــط أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتحدد بســـرعة تحلل هذا المركب المعقد النشط الي نواتج أي أن أبطأ خطوة في هـــذا التفاعـــل هـــي الخطوة الثالثة وبناءاً علي ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$\frac{d\,[C]}{dt} = k_4\,[\,(AB^*)\,Cat\,] \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (4$$

وفي هذه المعادلة السابقة لابد من الحصول علي تركيز المركب المعقد النشـــط وذلـــك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب المعقد النشط هي :

$$\frac{d(AB^*)}{dt}\ Cat = k_3\,[\,A\ Cat\,]\,[\,B\,] - k_4\,[\,(AB^*)\,Cat\,] = \text{صفر} \qquad (5$$

$$[\,(AB^*)\,Cat\,] = \frac{k_3}{k_4}\,[\,A\ Cat\,]\,[\,B\,] \quad \ldots\ldots \qquad (6$$

وبالنظر الي المعادلة رقم (6) يتضح أنه لابد من معرفة تركيز المركب الوسط (A cat) وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوســـط هي :

$$\frac{d\,(A\,cat)}{dt} = k_1\,[\,A\,][\,Cat\,] - k_2\,[\,A\ Cat\,] - k_3\,[\,A\ Cat\,][\,B\,] = 0 \quad (7$$

بذلك يكون :

$$[\,A\ Cat\,] = \frac{k_1 [A][Cat]}{k_2 + k_3 [B]} \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (8$$

وبالتعويض بمعادلة (8) في معادلة (6) حتي نحصل علي تركيز المركب المعقد النشط وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك في المعادلة الرئيسية التي تعبر سرعة التفاعل بأكمله وهي معادلة رقم (4) فنحصل علي :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1\, k_3 [A][B][Cat]}{k_2 + k_3 [B]} \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (9$$

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتناسب مع تركيز عامل الحفز وهذا يتفق تماماً مع النتائج العملية .

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

Homogeneous Catalytic decomposition of hydrogen peroxide :-

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون بإستخدام عامل حفز مثل أيونات MoO_4^{-2} , WO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$, Fe^{+3} , Fe^{+2} وفي عام **1926** م قام العالم شبتلسكي بإستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظريةتكوين المركب الوسط النشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة وقام هذا العالم بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :-

1- أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشط غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .

2- تفاعل تكوين هذا المركب الوسط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .

3- هذا المركب الوسط غير المستقر يتحلل نسبياً وببطء الي النواتج وعامل الحفز .

4- السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسط يمثل بالمعادلة الآتية :-

$$nA + Cat \rightleftharpoons M$$

$$M \rightleftharpoons Cat + C \quad (\text{ناتج})$$

حيث A = جزيء من المواد المتفاعلة .

n = عدد الجزيئات المتفاعلة .

Cat = جزيء عامل الحفز .

M = جزيء المركب الوسط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسي فإن ثابت الإتزان يكون :-

$$K = \frac{[M]}{[A]^n [Cat]}$$

حيث $[Cat] = [Cat]_o - [M]$

حيث $[Cat]_o$ = هو التركيز المبدئي للحافز

$$K = \frac{[M]}{[A]^n ([Cat]_o - [M])}$$

ومن ذلك يمكن الحصول علي تركيز المركب الوسط المتكون أي :

$$M = \frac{K[A]^n [Cat]}{1 + K[A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط

$$M \xrightarrow{k_{decom} \text{ تحلل}} Cat + C \quad (\text{ناتج})$$

إذن نحصل علي :

$$\frac{-d[A]}{dt} = \mathbf{k}_{\text{decom}}\ [\mathbf{M}]$$

$$= \frac{k_{decom}\ K[A]^n [Cat]}{1+K[A]^n}$$

من هذا يتضح :

أولاً : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز

ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و **n** ويلاحظ أنه عندما يكون $\mathbf{K[A]^n}$ أكبر من الواحد فإن الإتزان يزاح ناحية تكون المركب الوسط ونجد أيضاً أن رتبة هذه العملية تساوي صفر كما يلي :-

$$\frac{-d[A]}{dt} = \mathbf{k}_{\text{decom}}\ [\mathbf{Cat}]$$

ولكن عندما يكون $\mathbf{K[A]^n}$ أقل من الواحد فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلـــة وتكون رتبة هذة العملية تساوي **n** كما يلي :-

$$\frac{-d[A]}{dt} = \mathbf{k}_{\text{decom}}\ [\mathbf{A}]^n\ [\mathbf{Cat}]$$

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين .

أولاً:التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :-

عند دراسة التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيـدروجين بواسـطة أيـون الكرومات $\mathbf{Cr_2O_7^{-2}}$ وذلك بتغير درجة الحرارة للعملية من صفر إلي **56** مْ ولقـد تبين أنه بتغير درجة الحرارة في المدي السابق فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلي **2**

وأن تكوين المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أي أن التفاعل يـــتم هكذا .

$$2H_2O + Cr_2O_7^{-2} \text{ (عامل الحفز) } \rightleftharpoons \underset{\text{مركب وسط نشط}}{Cr_2O_9^{-2}} + 2H_2O$$

$$Cr_2O_9^{-2} \xrightarrow{k \text{ تحلل}} Cr_2O_7^{-2} + C \quad \text{(ناتج)}$$

ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوي = **11.4**- كيلو جـــول / مـــول وطبقـــاً لنظرية المركب الوسط فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط النشـــط $Cr_2O_9^{-2}$ أي أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :-

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k_{decom} [Cr_2O_9]^{-2}$$

$$\frac{k_{decom} . k[Cr_2O_7^{-2}][H_2O_2]^2}{1+k[H_2O_2]^2}$$

ثانياً:التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبدات:-

من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هي التي قام بها العالم (كوبوزيف) حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيـــدروجين فـــي وجـــود أيونـــات الموليبدات ولقد نجح في فصل مركبين وســـطين الأول ولونـــه أصـــفر وهـــو فـــوق الموليبدات MoO_6^{-2} والذي يتكون كما يلي :-

$$2H_2O_2 + MoO_4^{-2} \rightleftharpoons \underset{\text{فوق الموليبدات الأصفر}}{MoO_6^{-2}} + 2H_2O$$

والمركب الوسط الثاني ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :-

$$4H_2O_2 + MoO_4^{-2} \rightleftharpoons \underset{\text{فوق الموليبدات الأحمر}}{MoO_8^{-2}} + 4H_2O$$

ويلاحظ أن فوق الموليبدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلاً المركبين غير مستقريين حركياً فسرعة تحلل فوق الموليبدات الأصفر هي :-

$$MoO_6^{-2} \longrightarrow MoO_4^{-2} + O_2$$

وعلي ذلك فالتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :

$$1) \quad 2H_2O_2 + MoO_4^{-2} \rightleftharpoons MoO_6^{-2} + 2H_2O$$

$$2) \quad MoO_6^{-2} \longrightarrow MoO_4^{-2} + O_2$$

بينما تكون سرعة تحلل فوق الموليبدات الأحمر كما يلي :-

$$MoO_8^{-2} \longrightarrow MoO_4^{-2} + O_2$$

وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعته تحلل فوق الموليبدات الأحمر وعلي ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :

$$1) \quad 4H_2O_2 + MoO_4^{-2} \rightleftharpoons MoO_8^{-2} + 4H_2O$$

$$2) \quad MoO_8^{-2} \longrightarrow MoO_4^{-2} + O_2$$

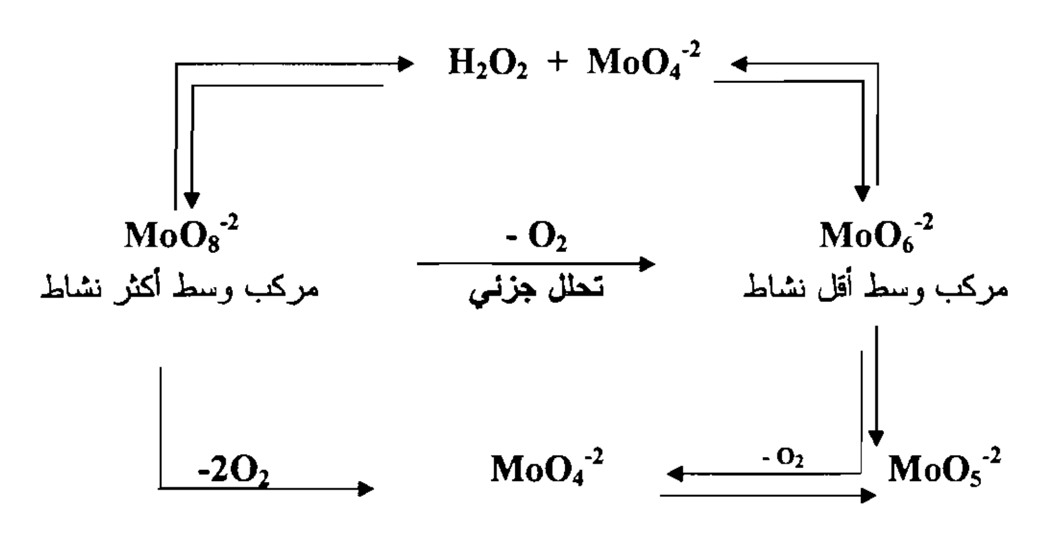
وفي تعرف آخر علي هذه النظرية يتبين أن فوق الموليبدات الأحمر يتحلل جزء منـــه جانبياً الي فوق الموليبدات الأصفر كما يلي :-

$$MoO_8^{-2} \longrightarrow MoO_6^{-2} + O_2$$

كما وجد أيضاً أن فوق الموليبدات الأصفر الأصفر يتفاعل مع عامل الحفــز ليعطـــي مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو MoO_5^{-2} كما يلي :-

$$MoO_6^{-2} + MoO_4^{-2} \xrightarrow[\text{عامل الحفز}]{} 2MoO_5^{-2}$$

ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسطية الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون المولبيدات MoO_4^{-2} في المخطط التالي .



غير نشط ومستقر حركياً

الحفز الحامضي والقاعدي : Acid – Base Catalysis :-

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إسراعها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضي) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدي) مثل أسترة الأحماض والكحولات والتحلل المائي للأسترات وكذلك تحلل السكر :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COO\,C_2H_5 + H_2O$$

$$H_2O + CH_3.COO\,C_2H_5 \overset{H^+ / OH^-}{\rightleftharpoons} CH_3.COOH + C_2H_5OH$$

$$H_2O + C_{12}H_{22}O_{11} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

وقبل الدخول في ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض أو القواعد لابد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد .

وطبقاً للتعريفات التي وضعها بروستد ولوري فإن :

الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون .

القاعدة : هي المادة التي تكتسب البروتون .

وذلك طبقاً للمعادلة :

$$\underset{\text{حمض}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{بروتون}}{H^+} + \underset{\text{قاعدة}}{A^-}$$

وهذا النوع من الحمض والقاعدة كما في المعادلة السـابقة يسـمي متبـادل ومحلـول الحمض في الماء يحتوي علي زوجين متبادلين من الحمض والقاعدة كما يلي :-

$$\underset{\text{حمض}}{AH} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض}}{H_3O^+} + \underset{\text{قاعدة}}{A^-}$$

والمحاليل المائية للقواعد تحتوي أيضاً علي زوجين متبادلين من الأحماض والقواعـد مثل :-

$$\underset{\text{قاعدة}}{NH_3} + \underset{\text{حمض}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض}}{NH_4^+} + \underset{\text{قاعدة}}{OH^-}$$

يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة والمواد التي تستطيع أن تعطي أو تأخذ البروتون تسمي مترددة وبالتالي فليست الجزئيات فقط وإنما الأيونـات يمكن أن تكون أحماض وقواعد وبهذا فالتحرك الرئيسي للحمض في نظرية بروتسـتد ولوري هو وجود البروتون في جزئية .

أما نظرية لويس فقد استبعدت احتماليةعدم احتواء المادة علي بروتون (هيـدروجين) مثل رابع كلوريد القصدير $SnCl_4$ وثالث فلوريد البـورون BF_3 ، وثالـث كلوريـد الألومونيوم $AlCl_3$ ، وثاني كلوريد الزنك $ZnCl_2$ هذه المواد تظهر طبيعة حمضـية ولها صفات الحمض علي الرغم من أنها لا تمتلك خواص الأحماض .

وطبقاً لنظرية لويس فإن :-

الحمض : هو المادة التي تستطيع إستقبال زوج الكترونات من جزيء آخر لتكمل بهما إستقرار مدارها الأخير .

القاعدة : هي المادة التي تشارك بزوج من الإلكترونات مع ذرة أخري ومثال ذلك .

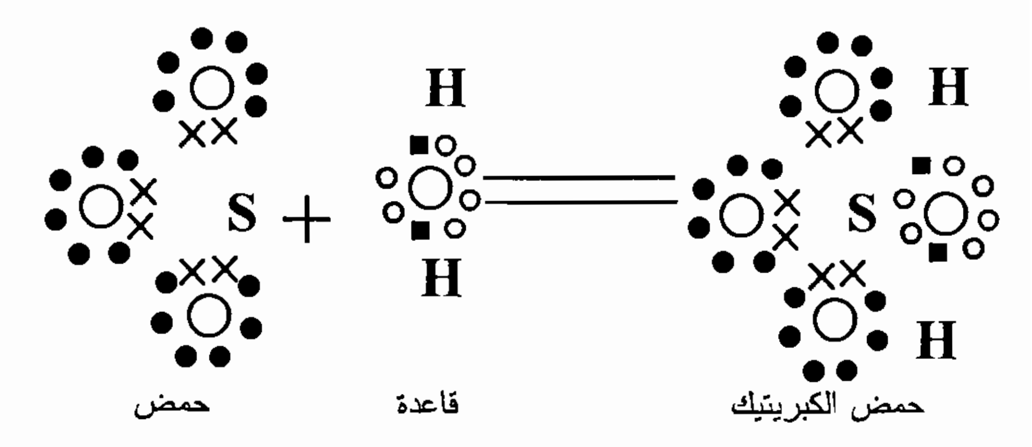
$$H_3O^+ + :OH \longrightarrow H_2O + H:OH$$

حمض   قاعدة

$$H_3O^+ + :\overset{H}{\underset{H}{N}}\cdot x\, H \longrightarrow H_2O + \left[H:\overset{H}{\underset{H}{N}}:H \right]^+$$

حمض   قاعدة

ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء حيث نجد أن الماء هو القاعــدة لأن به زوج حر من الإلكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الحر كما يلي :-



وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدة يمكــن تحديدها كما يلي :-

التفاعلات الحفزية الحمضية يمكن تقسيمها الي ثلاثة أنواع :-

1- حفز حمضي نوعي : عندما تنشط المـــادة الأوليـــة أو تحفـــز بواســـطة أيونـــات الهيدرنيوم أو الهيدروجين .

2- حفز حمضي عام : عندما تحفز المادة الأولية بأي ناتج للبرتونات ما عدا أيونات الهيدرنيوم أو الهيدروجين .

3- حفز باحث عن الإلكترونات : عندما تستخدم أحماض لويس كعامل حفـــازة مثـــل BF_3 , $SnCl_4$ الخ .....

التفاعلات الحفزية القاعدية يمكن تقسيمها الي ثلاثة أنواع :-

1- حفز قاعدي نوعي : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .

2- حفز قاعدي عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أي مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH^- .

3- حفز باحث عند النواة : وذلك بإستخدام قواعد لويس أي المواد التي تشارك بزوج من الإلكترونات مع ذرة أخري .

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي) :
Specific Acid and base Catalysis (Specific Catalysis):-

1- الحفز الحامضي النوعي :-

يعتبر التحلل المائي للإسترات مثالاً للحفز الحامضـــي النـــوعي حيـــث نجـــد أن البروتون يشكل أيون الهيدرينيوم H_3O الذي ينقتل بسرعة فائقة الي ذرة الأكســـجين الموجودة في الكحول ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النـــواة فـــي مجموعـــة الكربونيك أي في ذرة الكربون بواسطة جزيء الماء يتكون مركب وسط مـــن النـــوع الأيوني الذي بدوره يتحـــلل من تكوين الكحـــول وأيون حمضي يحمل الشحنة الموجبة (من نوع H_3O^+) الذي يعطي بروتونه إلي جزيء الماء كما يلي :-

$$a)\ R-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-OR' + H_3O^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-O^+\begin{matrix} H \\ R' \end{matrix} + H_2O$$

R = تابعة للحمض

R' = تابعة للكحول

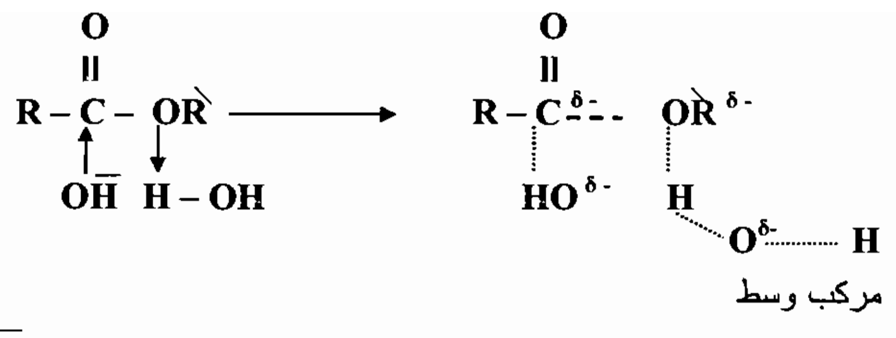
$$b)\ R-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-O^+\begin{matrix} H \\ R' \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{\text{بطيء}} R-\overset{\overset{\large O^-}{|}}{\underset{\underset{\large O^+H_2}{|}}{C}}-O^+\begin{matrix} H \\ R' \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{\text{بطيء}} R-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-O^+H_2 + R'-OH$$

$$C)\quad R-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-\overset{+}{O}H_2 + H_2O \xrightarrow{\text{سريع}} R-\overset{\overset{\large O}{||}}{C}-OH + H_3O^+$$

2- الحفز القاعدي النوعي :-

ومثال ذلك التحلل المائي للإسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامض النوعي حيث أن الباحث عند النـواة هنـا سـوف يهـاجم أيـون الهيدروكسيل في وجود مجموعة الكربونيل ، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزيء الماء كما يلي :-



$\overline{OH}$ = الباحث عن النواة

HOH = الباحث عن الإلكترونات

$$\overline{OH} + \grave{R}OH + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longleftarrow$$

والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن إعتباره هو المركب المعقد النشط وتدل علامة دلتا (δ) الي الشحنة الجزيئية .

الحفز الحامضي والقاعدي العام :

1- الحفز الحامضي العام :

يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الإلكترون الذي يهاجم جزيء الماء والإختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن H_3O^+ أي حمض برونستد يعطي بروتون نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S يرمز الي المادة الأولية) يكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات وأيضاً التحلل المائي لبعض الإسترات .

2- الحفز القاعدي العام :

يلاحظ أن الإختلاف بين الحفز القاعدي العام والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي يتم فيها الخطوات فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحلل هذا المركب الوسط بينما نجد الحفز القاعدي يتميز ببطئ تكوين المركب الوسط النشط وكمثال علي الحفز القاعدي العام نري تحلل النيترو أمين في وسط مائي من أحماض كربوكسيلية كما يلي :-

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

كذلك نري تفاعل تكثيف الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد علي ظروف إجراءه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام ففي وجود الحفز القاعدي نجد جزئيات من الإسيتالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أي :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H + CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$$

والخطوة الأولي في هذا التفاعل هي إنتقال بروتون من جزيء أسيتالدهيد إلي جزيء الحافز القاعدي ثم يبدأ تكوين أيون الكربونيين أي :-

$$\underset{\text{(حفز قاعدي)}}{H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 + B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{أيون الكربونيين}}{H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{-}{C}H_2 + \overset{+}{B}H}$$

ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونيين مع جزيء الأسيتالدهيد الثاني :-

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}^{-} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_3} \begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{O}^- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من BH^+ ويتكون النتائج :-

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{O}^- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + BH^+ \longrightarrow \text{CH}_3-\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{C} \end{array}-\text{H} + \text{B}$$

وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهي الثانية أي أن :

$$\frac{d\,[\text{الدول}]}{dt} = k_3\,[\,CH_3\,.\,CHO\,]\,[\,OCHCH_2\,]^-$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونيين $[\ OCHCH_2\ ]$ بإستخدام مبدأ حالة الدراسة كما يلي :

$$[\,OCHCH_2\,]^- = \frac{k_1\,[CH_3\,CHO][B]}{k_3\,[CH_3\,.CHO] + k_2\,[BH^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين في معادلة السرعة نجد أن

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1\,k_3\,[\,CH_3\,CHO\,]^2\,[\,B\,]}{k_3\,[CH_3\,CHO\,] + k_2\,[\,BH^+\,]}$$

وهنا حالتان هما :-

(أ) عندما يكون : $k_3[CH_3\,CHO\,] >> k_2\,[\,BH^+\,]$ فإن :-

$$\frac{d\,[\text{الدول}]}{dt} = k_1\,[\,CH_3\,.\,CHO\,]\,[\,B\,]$$

أي أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي العام .

(ب) عندما يكون: $k_2\,[\,BH^+\,] >> k_3[CH_3\,CHO\,]$ فإن :-

$$\frac{d\,[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1\,k_3\,[\,CH_3\,CHO\,]^2\,[\,B\,]}{k_2\,[\,BH^+\,]}$$

ولإيجاد تركيز $[\,BH^+\,]$ نري أن تفاعل تأين الحافز القاعدي يكون كما يلي :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

ثابت الإتزان

$$:\ K\,[\,B\,]\,[\,H_2O\,] = [\,BH^+\,]\,[\,OH^-\,]$$

وبوضع K_B بدلاً من $K\,[\,H_2\,O\,]$ نحصل علي :

$$K_B\,[\,B\,] = [\,BH^+\,]\,[\,OH^-\,]$$

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ومن هذه المعادلة الأخير ة نحصل علي قيمة BH^+ وتعوض بها في معادلة الســرعة نجد أن :

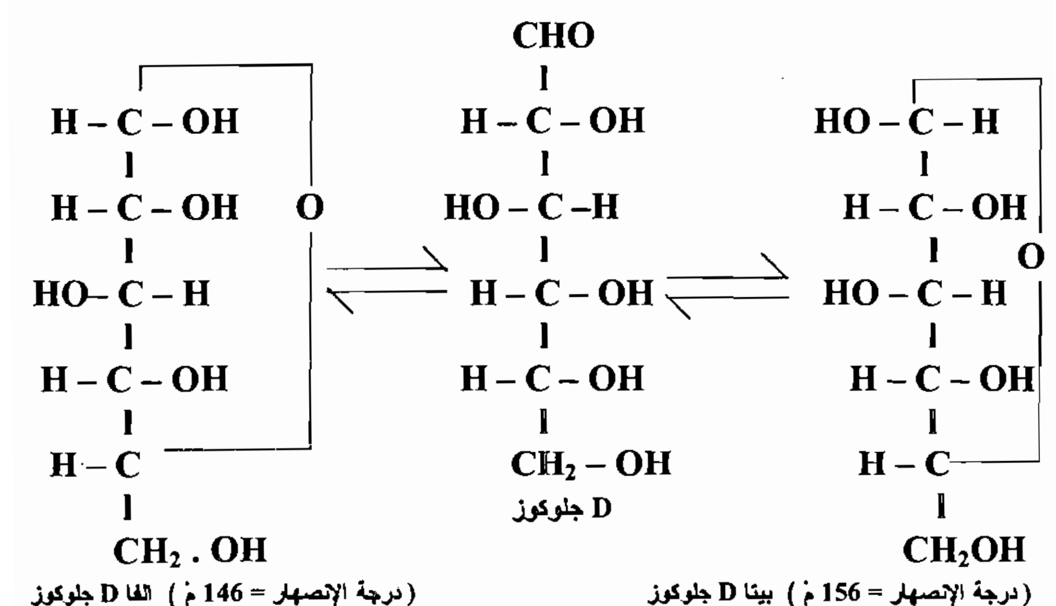
$$\frac{d\,[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2\,[K_B]}\,[CH_3CHO]^2\,[OH]^-$$

وعلي ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي النوعي .

الحفز الحامضي – القاعدي العام :

General Acid and General Base Catalysis :-

<u>المثال الأول</u> علي ذلك هو الدوران النوعي للجلوكوز . وهــذه الظــاهرة يمكــن توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صنفان لهما التركيب الحلقي الصلب كما يأتي :-



(درجة الإنصهار = 146 مْ) الفا D جلوكوز (درجة الإنصهار = 156 مْ) بيتا D جلوكوز

وهذه الظاهرة وهي التغير في الدوران النوعي تسمي تحول الدوران ويتم هذه التفاعل أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية ويمكن زيادة ســرعة هــذا التفاعل بإضافة كلا من الأحماض أو القواعد إلي التفاعل وهذا يعتمد علي تركيز . ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :-

$$k = k_o + k_{H^+}\,[H_3O^+] + k_{OH^-}\,[OH^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزيء من البريد بين (قاعدي) مع إثنين جزئي من الميتاكريزول (حامضي) وجد أن عملية التغيير في الدوران النوعي فـــي وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود المـــاء حيث أن الميتاكريزول له خواص الحمض فقط والبريد بين له خواص القاعــدة فقــط وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما معاً في نفس الوقت أي أنه لابد من وجود الحمض (يعطي البروتون) والقاعدة (تكتسب البروتون) ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

حمض قاعدة حمض قاعدة

ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزيء الفا جلوكـــوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيوني . بحيث يتحول بعد ذلك إلي جــزيء الميتـــا جلوكوز .

<u>المثال الثاني :</u> هو تفاعل الأسيتون مع اليود . فهذا التفاعل يتم في وجود عدد كبيـــر من الأحماض والقواعد وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعــل لا يعتمد علي تركيز اليود ولا يتغير عند إستبدال اليود بالبروم وهذه النتائج تتيح لنـــا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البســيطة مــن مجموعـــة الكيتـــو إلـــي مجموعـــة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الإينول) أي :

$$CH_3-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}=CH_2$$

(شكل الإينول للأسيتون)

وتحول الأسيتون من الشكل العادي إلي الشكل الإينول هو الذي يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلي :-

$$CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}=CH_2+I_2 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{I}{\underset{|}{C}}}}-CH_2I$$

$$\longrightarrow HI+CH_3-CO-CH_2I$$

وهذا التفاعل للأسيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككـل فنجـد أولاً بإخـذ الأسيتون البروتون من الحامض الذي يلعب دور الحافز كما يلي :

$$CH_3-CO-CH_3+\underset{\text{الحافز الحمضي}}{HA} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{O^+H}{\overset{||}{C}}-CH_3+A^-$$

وعند ظهور الأيون يعطي البروتون الموجود عليه إلي القاعدة الحفزية **B** الموجودة في المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلي شكل للأسيتون أي :

$$CH_3-\overset{O^+H}{\overset{||}{C}}-CH_3+B \xrightarrow{k_3} \underset{\text{شكل الإينول}}{CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2}+BH^+$$

ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحفازين كما يلي :-

$$BH^++A^- \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} HA+B$$

وعلي ذلك فسرعة الإينول تكون كالآتي :-

$$\frac{d\,[\text{إينول}]}{dt}=k_3\ [\,CH_3-CO^+-HCH_3\,]\,[\,B\,]$$

وبالنظر إلي هذه المعادلة لابد من الحصول علي تركيز المركب الوسط كما يلي :-

$$\frac{d[CH_3-CO^+HCH_3]}{dt} = k_1[HA][CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3] - k_1[CH_3\text{-}CO^+\text{-}HCH_3]$$

$$[A^-] - k_3[CH_3\text{-}CO^+H.CH_3][B]$$

وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل علي :-

$$[CH_3\text{-}CO^+\text{-}HCH_3] = \frac{k_1[HA][CH_3.CO.CH_3]}{k_2[A^-]+k_3[B]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في معادلة سرعة الإينول نحصل علي :-

$$\frac{d\,[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3\ [CH_3.CO.CH_3][HA][B]}{k_2[A^-]+k_3[B]}$$

وبالنظر الي المعادلة نجد أن أنه لابد من الحصول علي تركيز (A^-) وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الأينول هو أبطأ خطوة وعلي ذلك فإن سرعة الهلجنة (التفاعل مـــع اليود) سوف تتساوي مع سرعة تكوين الإيثول وبإستخدام ثابت الإتزان **K** في التفاعل التالي :-

$$BH^+ + A^- \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} HA + B$$

فإن :-

$$K = \frac{[HA][B]}{[BH^+][A^-]}$$

$$K = \frac{[HA][B]}{[K][BH^+]}$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d\,[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K\,[CH_3 . CO. CH_3][HA][BH^+]}{k_2 [HA] + k_3 K [BH^+]}$$

وإذا كان $k_2 [HA] >> k_3 K (BH^+)$ فإن المعادلة السابقة تصبح .

$$\frac{d\,[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2}\,[CH_3 . CO. CH_3][HA][BH^+]$$

وهذا يعني أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدي العام :

وإذا كان $k_3K [BH^+] >> k_3 (HA)$ فإن المعادلة السابقة تصبح .

$$\frac{d\,[\text{إينول}]}{dt} = k_1\,[CH_3 CO. CH_3][HA]$$

وهذا يعني أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضي العام .

التفاعلات الحفزية غير المتجانسة :

Heterogeneous Catalytic Reactions :-

وضع مندليف **1886** م نظرية المركب الوسط لتفسير تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة ، حيث يبين أن خواص الجزئيات علي السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها فالعمليات التي ترتد منها الجزيئات علي السطح تصاحب بإنطلاق حرارة تستخدم في تنشيط الجزيئات الأخري ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتير وكذلك بالأخص زيلينسكي وطبقاً لهذه النظرية فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيط والمركبات الوسطية عبارة عن مركبات إمتصاص مثل :

$$Pd-H \ \& \ Ni-H \ \& \ Pt-H \ \& \ Pt\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

ألفه عامل الحفز الغير متجانس :

ولو نظرنا إلي أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفه طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً مـــن **Pt , Pd , Ni , Cu** تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكـــذلك إزالـــة الهيدروجين بينما نجد Al_2O_3 أكسيد الألومونيوم يستخدم في عمليات إدخـــال المـــاء وإزالة الماء بالإضافة الي كبريتات الألومونيوم $Al_2(SO_4)_3$ بينما نجد أن حمـــض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هـــذه الظـــاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين **Pt** والبلاديوم **Pd** نظراً لأنهـــا تكـــون سطح ممتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

أسترجاع عامل الحفز :

ومثال علي ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي كما يلي :-

$$CO + H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4} CO_2 + H_2$$

وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيســـي بواســـطة أول أكســـيد الكربون كما يلي :

$$4CO + Fe_3O_4 \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$$

ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز

$$4H_2O + 3Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :-

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلي طرق مختلفة للحصول علي نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول علي خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج علي إختيار عامل الحفز وحالته كما يلي :

$$C_2H_5 . OH \xrightarrow{Cu \text{ نحاس}} CH_3\,CHO + H_2$$

أسيتالدهيد

$$\xrightarrow{ZnO,Cr_2O_3} CH_2 = CH.CH = CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

بيوتاداين

$$\xrightarrow{Cu \text{ منشط}} CH_3 . COOC_2H_5 + 2H_2$$

إستر

$$\xrightarrow{Al_2O_3} (C_2H_5)O + H_2O$$

ثنائي إيثيل إثير ←

$$\xrightarrow{Na} C_4H_9 . OH + H_2O$$

الكحول البيوتيلي

والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في إتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز غير المتجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة وطبقاً لنظرية المركب الوسط فالتأثير الإختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسطية من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم العامل الحافز :-

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلياً عامل الحفز وهذه المواد تسمي المسممات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والثيوفين CS_2 والمركبتان ($SH -$) وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجنيات الحرة مثل Br_2 , CL_2 , I_2 والزئبق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزئبق $HgCl_2$ ، وسيانيد الزئبق $Hg(CN)_2$ ومركبات الفوسفور

والقصدير والرصاص ، ويتسم العامل الحافز نتيجة لإمتصاصه المادة السـامة علـي سطحه (أو المسممة) وأما أن يكون هذا الإمتصاص للمادة المسممة تفاعل عكسي أو غير عكسي ولفهم ذلك نري المثال التالي :-

البلاتين يتسمم لوجود أول أكسيد الكربون CO وثاني كبريتيد الكربـون CS_2 وعنـد وضعه بعد ذلك في مخلوط نقي من الغازات المتفاعلة نجد أن نشاطه يعود مرة أخري بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H_2S أو الفوسـفين PH_3 فهذا التفاعل غير عكسي وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزي مرة أخري .

وأحياناً يمكن إستخدام العامل الحافز المسمم في توجيه التفاعل في إتجاه محدد وتسمي هذه الحالة بالتسمم المفضل ومثال ذلك هدرجة كلوريد البنزويل في محلول البنزين فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول علي الطولوين بعد عدة خطوات كما يلي :-

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[Pt]{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow[Pt]{+H_2} C_6H_5 . CH_2OH \longrightarrow C_6H_5 . CH_3$$

كلوريد البنزويل — البنزالدهيد

ويلاحظ في هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين Pt بكمية صغيرة من مركبات الكبريتيك وذلك بخلطة مع المواد المتفاعلة أو بإستخدام مذيب البنزين غير النقي وبهذه الطريقـة يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التي ينتج فيها البنزالدهيد بكمية كبيرة .

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا في وجود الحديد كعامل حفز فإن التفاعـل يتسـمم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H_2S أو بخـار المـاء وهذا التسمم غير عكسي وفي هذا التفاعل نجـد أن الحديـد يتسـمم بفعـل كبريتيـد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد ويمكن إسترجاع الحديد مرة أخري وذلـك بحـرق كبريتيد الحديد ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لإختزاله إلي الحديد وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفـي هـذه

الحالة يكون التفاعل عكسي بمعني أنه يمكن تجفيف الغازات التي تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلافي حدوث التسمم كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخري يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النيتروجين وثاني أكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة في تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك في تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً في تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت وفي التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن إستخدام البلاتين كمادة حفازة وفي هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهي الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أي أن تأثير أول كمية تضاف إلي العامل الحافز يكون كبيراً جداً بينما يقل تأثيرها بعد ذلك ويمكن تقسيم المواد التي تسمم البلاتين الي ثلاثة أنواع وهي :-

1- مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها

2- الجزيئات التي تحتوي علي رابطة ثنائية أو ثلاثية .

3- الجزيئات التي تحتوي علي النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ **As** أو الأنتيمون **Sb** الأكسجين ، الكبريت ، السيلينوم **Se** والتليريوم **Te** .

وتبين أن المواد التي تحتوي علي خمس الكترونات في الغلاف **d** فإن أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التي لا يوجد بها الغلاف **d** في التركيب الإلكتروني أو التي تحتوي علي أربع الكترونات فقط في الغلاف **d** مثل الكروم Cr^{++} فهي كلها مواد غير سمية .

كما يتبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذي يحتوي علي العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك بإستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثاني كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الألكيل والثايول وكذلك ثاني أيثل ثنائي الكبريتيد ، وتبين أن :-

* عند أخذ البلاتين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمي يزداد بزيادة الوزن الجزيئي للمركب الذي يحتوي علي العنصر السام وأن التأثير السمي يقل بزيادة طول السلسلة في مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثنائية في المركب يسبب تقليل سمية المركب ولقد وجد أنه عند إجراء بعض التفاعلات التي تحتوي علي

الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية تظل بعض بقايا **هذه المواد علي سطح عامل** الحفز ، ويحدث ذلك كثير عند إستعمال السليكا – الأمونيا و**السيليكا – مغنسيوم كعوامل** حفازة في تفاعل تكسير البترول كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من **هذه التفـــاعلات** العضوية تظل **علي سطح عامل** الحفز كما في سطح أوكسيد الكـــروم **Cr_2O_3** الـــذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيروكربونات .

وهناك مواد أخري غير البقاياً الكربونية فمثلاً ذرات الغبار تعمل **علي** علـــي تغطيـــة سطح أكسيد الحديد ذلك عند إستعماله **كعامل** حافز ويمكن إزالة ما **يتبقي علي** الســـطح في أي الأحوال وذلك بمعالجة بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

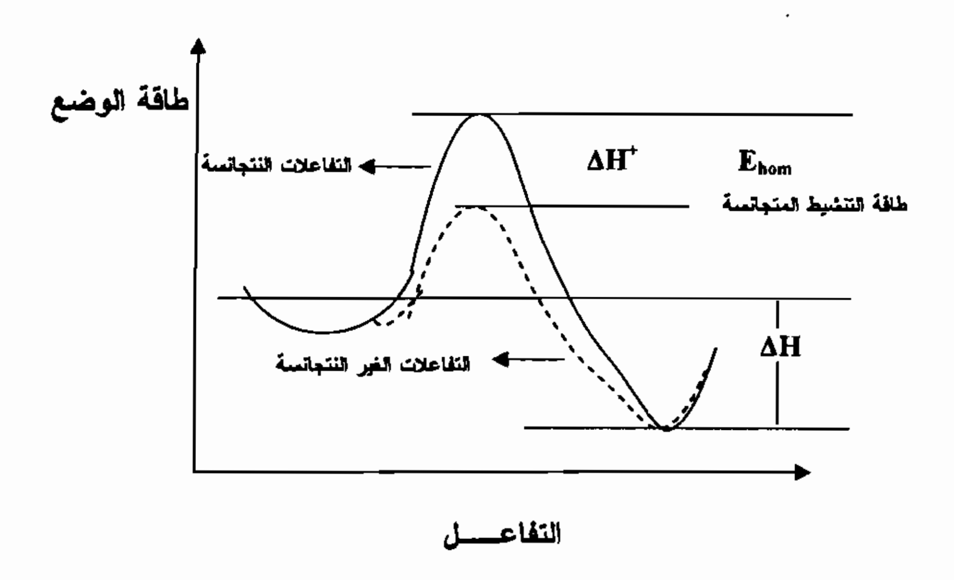
عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة

Activation Process in Heterogoneous Reactions.

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عـــن بعضـــها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف بإختلاف **عامل** الحفز ، وبصفة عامة نجـــد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات غير المتجانسة بالمقارنـــة مـــع المتفـــاعلات المتجانسة ويتضح من الجدول الآتي :-

التفاعل	عامل الحفز	طاقة التنشيط المتجانسة	طاقة التنشيط الغير المتجانسة	الفرق
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	Pt	184	59	125
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	Au	184	105	79
$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	Au	245	121	124
$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	Pt	245	134	111
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	W	326	163	163
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	Mo	326	121	105
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	Fe	236	125	101
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	OS	236	[illegible]	129
$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$	Pt	335	230	105
$2SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$	Pt	251	63	188
$2SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$	Pt	251	92	159

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة وغير المتجانسة كما في الشكل التالي :



ونري أن منحني الطاقة الكامنة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ينخفض مرة واحدة حتي يصل إلي مستوي المواد الناتجة وفي التفاعلات الحفزية غير المتجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط E_{Act} ولكن يكون مستوي الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة إمتزاز للمتراكب النشط .

نظريات الحفز : Theoryes of Catalysis :-

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز في طبيعتها إختلافاً كبيراً ومن هذه النظريات :

1- نظرية المراكز النشطة .
2- نظرية تكوين مركب وسط .

3- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .

4- نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .

5- النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .

أولاً : نظرية المراكز النشطة Theory Of Active Centers: -:

ويأتي شرح هذه النظرية في نقطتين :-

أ – تسمم عامل الحفز .   ب – نظرية تيلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

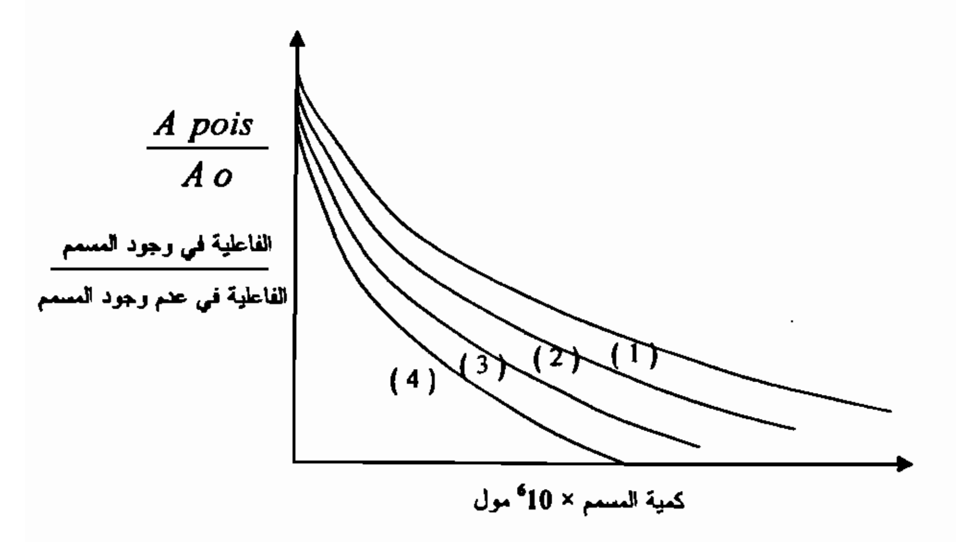
عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم إلي عامل الحفز فإما تؤدي إلي تسمم دائم أو مؤقت والشكل التالي يبين أن الإنخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد علي كمية المسمم المضافة وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث :

1) منحني هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين بإستخدام البريدين كمسمم .

2) منحني هدرجة حمض الكريتونيك بواسطة البلاتين بإستخدام أيون السيانو كمسمم.

3) منحني هدرجة حمض الكريتونيك بواسطة البلاتين بإستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم .

4) منحني هدرجة حمض الكريتونيك بواسطة البلاتين بإستخدام الثيوفين كمسمم .



ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولي من المسمم تــؤدي الـــي خفــض النشاط الحفزي (الفاعلية الحفزية) بنسبة **70** الي **80 %** .

وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي الي خفض الفاعلية الحفزية يقل بحدة بعد الإضافة الأولي لأقل كمية منه ويخضع المنحني السابق الي المعادلة التالية

$$\frac{A\ pois}{A\ o} = 1 - \alpha\ C$$

حيث أن :-

A pois = النشاط الحفزي (الفاعلية) بعد إضافة المسمم .

A o = النشاط الحفزي (الفاعلية) قبل إضافة المسمم .

α = معامل التسمم .

C = تركيز المسمم (كميته) .

<u>المقارنة بين تأثير المسمم علي إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :</u>

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإثيلين بواسطة النحاس كعامل حـــافز وكـــذا أول أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسممة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي .

ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون **CO** كمسمم في تفاعــل هدرجــة الإيثلين علي النحاس فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل إعتماداً علـــي تركيـــز أول أكسيد النحاس كما يلي :-

حجم **100/CO** جم من النحاس بالسم^3	$\frac{Apois}{Ao} \times 100$ **%**
.05	11
.08	9.3
.33	8.3
.69	7.7
1.96	5
9.14	1.3

من ذلك نري أن 05. سم^3 من CO قد سممت 90 % من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح إمتزاز إلي حد التشبع بحوالي 10 سم^3 من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً يمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي :

90 % من السطح النشط حفزياً = $\frac{05.\ سم^3 \times 100}{100\ سم^3}$

= 0.5 % من مراكز الإمتزاز النشطة

وهذه النتيجة توضح مدي صغر الجزء من السطح النشط الذي حدث له تسمم أما باقي سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة .

وهناك أمثلة أخري مشابهه لهذه الحالة ومنها تسمم النيكل كعامل حفز في تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك بإستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً يحدث لجزء بسيط جداً منها حوالي 0.1 % إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) .وأيضاً في حالة إستخدام الحديد كعامل حافز في تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة 0.1 % .

مما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدي إلي إستنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس بل يتكون بين مراكز أمتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة ، وأن بعضها فقط هو الذي يكون مراكز نشطة حفزياً متتابعة .

وتعزي درجة الإنخفاض في فاعلية عامل الحفز إلي إدمصاص الجزيئات للمسمم علي سطحها وهذه تعتمد علي التركيب الكيميائي للمسمم . فعند دراسة إختزال بارانتروفينول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون علي هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمي هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب في القواعد مثل الألومونيوم . ثم الغليان في محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم عند ذلك نحصل علي عامل الحفز نشطاً .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة : Taylor's Theory of Active Centers

من المعروف أن الذرات علي سطح أي معدن أو أي جسم حقيقي لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللوري لها أن تكافؤاتها تامة التشبع .

ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقية التكافؤات غير مشبعة وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر في الشبكة البللورية ولكن مثل الذرات التي لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائي علي سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات توجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذي تحتلة في الشبكة البللورية علي السطح المستوي وفي الأحرف أي الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة والتشوهات المختلفة علي سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشبع يقابلها إختلاف مستويات الفاعلية في البللورة فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التي تملك أقل تكافؤات مشبعة إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التي تمتلك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزي فقط إلي الجزيئات المتبقية والتي لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أي تكون طاقتها أعلي بمعني وأنه كلما كانت طاقة الجزيء عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلي .

كما يبين تيلورز أن قيم حرارات الإمتزاز علي الأحرف والزوايا في البلورات وأيضاً علي حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقي السطح .

ثانياً : نظرية تكوين مركب وسط :-

__الأساس العلمي :-__

أ – بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج الي طاقة عالية لكي تتم .

ب– لتقليل الطاقة اللزمة تضاف إلي المتفاعلات عامل حفز .

ج– يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطي غير ثابت .

د – هذا المركب الوسطي يدخل في تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .

هـ– يتحرر الحافز مرة أخري ويستمر في تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتي :–

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) هذا التفاعل يحتاج الي طاقة عالية لذلك يضاف الي المتفاعلات عامل الحفز (S) فيحدث التفاعل علي مرحلتين :

(أ) يتحد عامل الحفز (S) مع المادة (A) مثلاً مكوناً مركب وسطي (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج الي طاقة كبيرة أي :

$$A + (S) \longrightarrow AS$$ مركب وسط

(ب) ثم يتفاعل (AS) مع المادة (B) ويتكون المركب النهائي (AB) ويتحرر عامل الحفز .

$$AS + B \longrightarrow AB + (S)$$ عامل حفز

والأمثلة علي ذلك كما يلي :–

<u>أولاً : عملية تحضير حمض الكبريتيك في الصناعة :–</u>

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة الغرف الرصاصية وذلك عن طريق إتحاد ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد البريت في وجود أكسيد النتريك كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلي :–

(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكوناً ثاني أكسيد النيتروجين (مركب وسط)

(ب) ثم يتفاعل ثاني أكسيد النيتروجين مع ثاني أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :

$O_2 + (2NO) \longrightarrow 2NO_2$ مركب وسط

$2NO_2 + 2SO_2 \longrightarrow 2SO_3 + (2NO)$ عامل الحفز

ثانياً : تحضير البنزوفينون $C_6H_5.CO.C_6H_5$ من كلوريد البنزويل :

ويتم ذلك بإدخال مجموعة أسيل (- R – CO) في حلقة البنزين (تفاعلات فريدل – كرافت) يستخدم كلوريد الألومونيوم اللامائي كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :- يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومونيوم مكوناً مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكوناً البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك وبتحرر عامل الحفز وهو كلوريد الألومنيوم أي :-

$$C_6H_5COCl + (AlCl_3) \longrightarrow C_6H_5.COCl.AlCl_3$$

عامل الحفز (مركب وسط)

$$C_6H_5.CO.ClAlCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5.CO.C_6H_5 + (AlCl_3) + HCl$$

وتجدر الإشارة هنا إلي أن هذه النظرية نجحت نجاحاً نسبياً في تفسير الحفز المتجانس ، ولكن يصعب تطبيقها في حالة الحفز غير المتجانس .
كما أنه في التفاعل السابق نجد أن مجموعة الإستيل تنشأ من حمض عضوي **R.COOH** بعد نزع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تبقي مجموعة الأستيل **(R-CO-)** أي :مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل أو أريل .

ثالثاً : النظرية الحديثة للحفز بالتلامس

وتطبق هذه النظرية غالباً في حالة الحفز غير المتجانس حينما يكون الحافز مادة صلبة والمتفاعلات غازات .

الأساس العلمي :-

1 – يمتز الحافز جزئيات المتفاعلات علي سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين

روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة علي سطح الحافز .

2 – نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس المتفاعــلات ويتم الإتحاد بينهــا علي سطح عامل الحفــز ، وبذلك تزداد سرعــة التفاعل (تبعاً لقانون فعل الكتلة) .

ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإثيلين :-

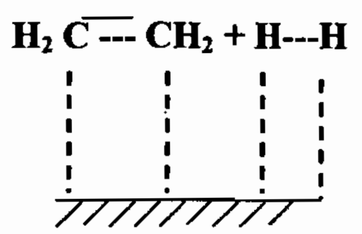
ويتم هذا التفاعل من الأثيلين مع الهيدروجين لتكوين الإيثان علي ســطح البلاتــين أو النيكل لعوامل حفازة كما يلي :

1- تنشر جزيئات الإثيلين وجزيئات الهيدروجين علي سطح النيكل أو البلاتين .

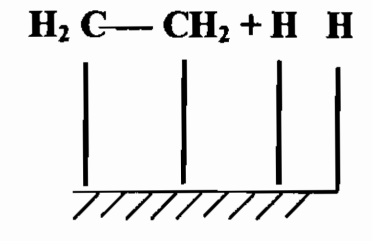
$$H_2C = CH_2 + H_2$$

سطح النيكل

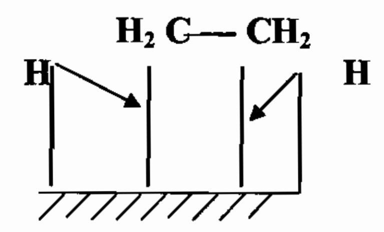
2- يبدأ تكوين روابط أمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكــل الســطحية وذرتــي الكربون في جزيء الإثيلين وفي نفس الوقت تبدأ الرابطة باى(π) في جزئي الإثيلين تتكسر وكذلك تتكون روابط أمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تتكسر الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين .



3 – تقوي روابط الأمتزاز وتتلاشي الرابطة باى في جزيء الإثيلين وتتلاشي الرابطة التساهمية في جزئي الهيدروجين ويتحول الي هيدروجين ذري نشط .



4 – يهاجم الهيدروجين الذري النشط الإثيلين ويتكون الإيثان .



5 – تتلاشي روابط الأمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .

H_3C—CH_3

تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

1 – تزداد كفاءة عامل الحفز بتجزيئه تجزيئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح الماز.

2 – في حالات تسمم عامل الحفز ترتبـــط الإلكترونـــــات الحـــرة لجزيئـــــات السموم مع

الإلكترونات الحرة لجزئيات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

" الأسئـــــلة "

1- أكتب مذكرات وافية عن :

عملية الحفز – عامل الحفز – الحفز المتجانس – الحفز غير المتجانس

2- إشرح الخصائص العامة للحفازات ؟

3- تكلم عن تحضير عامل الحفز ؟

4- إشرح التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية ؟

5- وضح بالمعادلات الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية المتجانسة؟

6- إشرح بالتفصيل عملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين ؟

7- بين ميكانيكية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكســيد الهيــدروجين بواســطة أيونات الموليبدات ؟

8- أكتب مذكرات عن :

أ – الحفز الحامضي والقاعدي .

ب- الحفز الحامضي والقاعدي النوعي .

ج – الحفز الحامضي والقاعدي العام .

9- وضح ميكانيكية التفاعل الحفزي المتجانس وهو تفاعل تكثيف الدول ؟

10- إشرح ماذا يحدث عند تفاعل الأسيتون واليود في وجود عامل حافز متجانس؟

11- أكتب ما تعرفه عن :

أ – الفه عامل الحفز غير المتجانس .

ب – إسترجاع عامل الحفز .

ج – الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره .

د – ظاهرة تسمم العامل الحافز .

12 – إشرح العلاقة بين تركيب العامل المسمم والنشاط الحفزي ؟

13 – تكلم بالتفصيل عن ما يأتي :

أ – نظرية المراكز النشطة .　　　ب- نظرية تيلورز للمراكز النشطة .

ج – نظرية تكوين مركب وسط .　　　د – النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .



الباب التاسع
كيمياء السطوح

الباب التاسع

" كيمياء السطوح "

Surface Chemistry

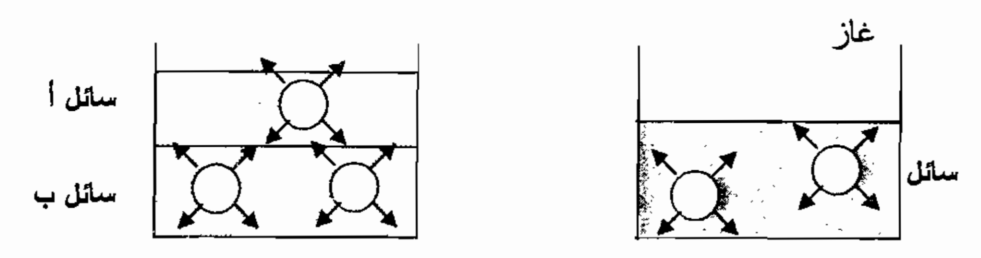
مقدمـــــة :

تخضع جزيئات الطبقة السطحية لجذب غير متساو من قبل الطبقات الداخلية للمادة والوسط المتاخم للطبقة السطحية ، بينما الجزيئات في الطبقات الداخليـــة مـــن المـــادة تتعرض لجذب متساوي وسطياً في جميع الإتجاهات تسببه الجزئيات المحيطة . ولهـــذا فإن خواص الطبقة السطحية للمادة تختلف دائماً بعض الشيء عن خـــواص الأجـــزاء الداخلية للمادة . وتؤثر الخواص السطحية علي الخواص الأخري للمادة إذ يظهر هـــذا التأثير ضعيفاً عندما يكون سطح المواد غير كبير . ولكن كلما زاد ســـطح المـــادة أو زادت مساميتها إشتد تأثير الخواص السطحية حيث يصبح كبيراً . فعند تفتيت المـــادة يزداد السطح الإجمالي لجسيماتها فمثلاً إذا أخذنا مكعب من المادة طول ضلعة **1** ســـم وتم تفتيتة الي مكعبات أصغر . فإذا حصلنا بعد التفتيت علي مكعبات طـــول ضلعـــها 10^{-7} سم . فإن هذا السطح يساوي عندئذ **6000** م^{2} .

وكذلك عند زيادة التفتيت نجد أن الذوبانية تزداد . ولهذا تتمتع البلـــورات الصـــغيرة بذوبانية أكبر من ذوبانية البللورات الضخمة .

يتكون السطح الفاصل بين غاز وسائل أو سائل وسائل من طبقة رقيقة يختلف ســـمكها حسب نوعية الصنفين والحالة العامة المحيطة بها من درجة الحرارة وضغط . وتختلف خواص ذلك السطح الفاصل عن خواص كلاً من الصنفين الملامسين له حيث تخضـــع الي القوي الجزيئية لكلا الصنفين وتختلف الخواص الكيميائيـــة والفيزيائيـــة للســـطح الفاصل (الطبقة السطحية) إختلافاً كاملاً عن خواص الأصناف المجاورة لـــه وذلـــك نتيجة وجود طاقة حرة إضافية في الطبقة السطحية ناتجة عن القوي الضاغطة المؤثرة عليها وتنتج تلك القوي عن عدم الأتزان الحادث في الروابط الجزيئية للطبقة السطحية و كل ذلك يؤدي الي أن الجزئيات الموجودة في الطبقة السطحية تكون في حالة مختلفة

تماماً عن حالة الجزئيات الموجودة في الأطوار المجاورة لها . حيث تكون الجزيئات الموجودة في الطبقة السطحية محاطة من جهة بجزئيات من نوع معين بينما في الجهة الأخري يوجد جزئيات مختلفة تماماً عنها شكل (1) ولتأخذ مثال علي ذلك :



شكل (1) السطح الفاصل بين غاز وسائل

، سائل وسائل

سائل مع بخاره . نجد أن الجزيء الموجود داخل السائل يخضع لقوي متساوية من جميع الإتجاهات وهي القوي التي تربط بين الجزيئات بينما يكون الجزيء الموجود في الطبقة السطحية مشدود إلي داخل السائل بقوي أكبر من التي تشده الي بخار السائل وذلك نتيجة لأن جزئيات بخار السائل متباعدة بشكل كبير عن بعضها البعض لذلك فإن سطوح السوائل تميل الي التقلص لإعطاء أصغر سطح ممكن في حالة غياب قوي خارجية وهذا ما يتضح في أن قطرة السائل تأخذ شكل كروي لأنه يمثل أصغر سطح ممكن لنفس الكمية من المادة .

التوتر السطحي :-

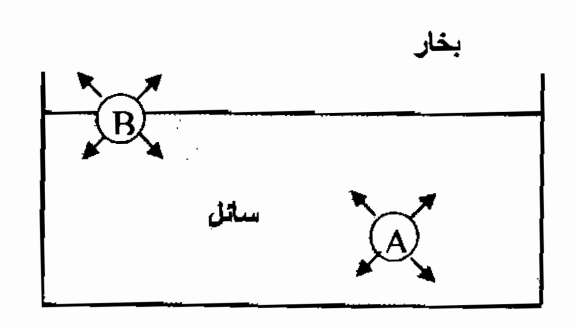
إذا حاولنا زيادة السطح الفاصل بين صنفين أي نقل جزئيات من داخل أحد الصنفين الي السطح يجب القيام بعمل ضد قوي الترابط الجزيئية أي القوي بين الذرات أو الأيونات أو الجزيئات حيث يختزن ذلك علي شكل طاقة سطحية :

معادلة :

$$\nu = \frac{dG}{dA}$$

حيث تمثل γ تمثل الطاقة السطحية بينما **dG** تمثل الزيادة في الطاقـــة الحــرة المتكونة عندما يزداد السطح بمقدار **dA** عند درجة حرارة وضغط ثابتين مع ثبات عدد الجزئيات وينتج عن ذلك تمتع جزئيات الطبقة السطحية بطاقة حرة أعلي من الجزئيات الأخري وهذه الطاقة الإضافية في وحدة السطوح للطبقة السطحية يطلق عليها التــوتر السطحي ويرمز لها بالرمز γ .

ويوضح الشكل **(2)** حالة سائل مع بخارة ونجد أن جزئيات **(A)** الموجودة داخــل السائل تكون واقعة تحت تأثير قوي متساوية من جميع الإتجاهات ومحصلتها صفر .



أما الجزئيات **(B)** الواقعة علي السطح فإنها تكون واقعة تحت تأثير قــوي جزيئـــات السائل من جهة وقوي جزئيات البخار من جهة أخري وتلك القــوي غيــر متســاوية وبالتالي فإن محصلتها تكون ذات قيمة وهي متجهة الي داخل السائل من خـــلال ذلـــك يتضح لنا بأن التوتر السطحي هو عبارة عن الشغل اللازم لزيادة سطح السائل بمقدار **1** سم ، إذا كانت الزيادة في السطح قدرها **dA** فإن الشغل اللازم لعمل تلــك الزيـــادة نحصل عليه كما يلي :-

$$\mathbf{dW = -\gamma \cdot dA}$$

$$\mathbf{= -dG}$$

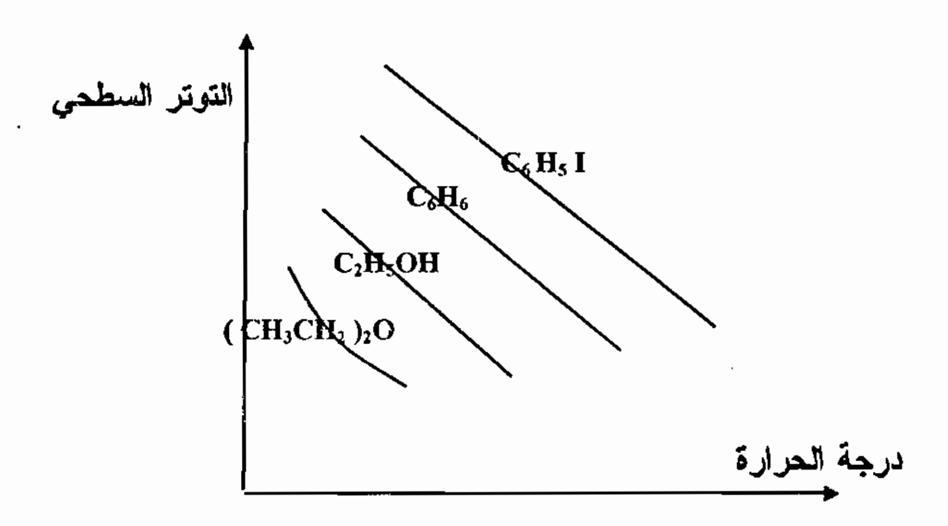
حيث أن $dG = \gamma \cdot dA$

V التوتر السطحي (أرج / سم^2) و dW الشغل المبذول و dG التغير في الطاقة الحرة . ويقاس التوتر السطحي بأرج / سم^2 (erg / Cm^2) وهي تساوي داين / سم (dyne / Cm) والجدول التالي يبين التوتر السطحي لبعض السوائل :

السائل	الماء H_2O	كلوريد البنزين C_6H_5Cl	البنزين C_6H_6	الكلوروفورم $CHCl_3$	الهكسان C_6H_{12}	الكحول الإيثلي C_2H_5OH
التوتر السطحي داين / سم	72.8	33.2	28.88	27.1	26.54	22.03

علاقة التوتر السطحي بدرجة الحرارة :

هناك علاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة حيث أن بتغير درجة الحرارة يؤدي الي تغير القوي التي تربط بين الجزيئات وبالتالي تغير قيمة التوتر السطحي . فإرتفاع درجة حرارة سائل يؤدي الي تمددة وبالتالي إنخفاض قوي الجذب للجزيئات داخل السائل أو في بخاره مما ينتج عنه نقصان في التوتر السطحي ويوضح الشكل تغير التوتر السطحي لبعض السوائل بدلالة درجة الحرارة (شكل 3)



شكل (3) يوضح علاقة التوتر السطحي بدرجة الحرارة لبعض السوائل

نلاحظ أن العلاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة خطية لأغلب السوائل مثل يوديد البنزين والبنزين والكحول الإثيلي وثنائي إثيل إيثر . ويطلق إسم الدرجة الحرجـــة **Tc** علي درجة الحرارة التي ينعدم عندها التوتر السطحي وتختلط الأصناف مـــع بعضـــها البعض . ولقد إفترض فاندرفال أن العلاقة الرياضية بين التوتر ودرجة الحرارة بمـــا يلي :

$$V = V_o \left(1 - \frac{T}{Tc}\right)^n$$

حيث تمثل V_o التوتر السطحي عند درجة الصفر .

Tc درجة الحرارة الحرجة .

ولقد وضع العالم أيتوفوس العلاقة التي تربط بين درجة الحرارة والتونر السطح والكتلة الجزيئية وهي :

$$V \ (M / d)^{2/3} = K\,(Tc - T)$$

حيث أن **M** تمثل الكتلة الجزيئية .

d كثافـــة السائـــل .

K معامل درجة درجة الحرارة أو ثابت أيتوفوس .

الخاصية الشعرية :

إذا وضعنا أنبوبة شعرية في كأس به سائل ... لفإن السائل يرتفع في الأنبوبة الشعرية أو ينخفض تبعاً لقوي الترابط بين جزيئات السائل وقوي الإلتصاق بين جزيئات السائل من جهة وجزيئات المادة التي تتكون منها الأنبوبة الشعرية حيث هـــذه القـــوي تحـــدد الزاوية الواقعة بين سطح السائل وجدار الأنبوبة الشعرية (الزاوية θ) . فإذا كانـــت قيمة الزاوية θ أقل من 90 درجة فإن السائل يبلل جدار الأنبوبة ويشكل سطحه منحني مقعر ويرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية . أما إذا كانت الزاوية θ أكبر من **90** درجـــة

فإن شكل السطح يكون محدباً ويؤدي الي هبوط السائل في الأنبوبة الشعرية عن مستواه في الإناء الحادي وتسمي تلك الظاهرة بالخاصية الشعرية وإذا فرضنا أن **h** هي إرتفاع السائل إذا كان معقر أو المسافة بين سطح السائل ونهاية الإناء الحادي إذا كان السـائل محدب فإن الإرتفاع **h** يتناسب مع قيمة التوتر السطح للسائل وقابلية تبلل جدار الأنبوبة الشعرية بالسائل غير أن إرتفاع السائل ينتج عنه قوة معاكسة في الإتجاه الأسفل نتيجة قوة الجاذبية الأرضية ويمكن حساب الإرتفاع الذي يصلة مستوي سـطح المـاء فـي الأنبوبة الشعرية بدراسة أتزان عمود الماء في الأنبوبة الشعرية حيث أنه يخضع الـي قوتين هما : وزن عمود الماء . وكذلك قوة سحب السائل لأعلي . ووجد أن قوة وزن عمود الماء قيمتها :

$$F_1 = \pi r^2 h . d . g$$

حيث **r** هي نصف قطر الأنبوبة الشعرية

و **h** هي إرتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية عن سطح السائل في الإناء الحاوي .

و **d** هي كثافة السائل .

و **g** هي عجلة الجاذبية الأرضية .

ووجد أن قوة شد السائل للأعلي قيمتها :

$$F_2 = 2 \pi r V \ \ Cos \ \theta$$

علماً أن القوة F_2 تمثل الضغط الشعري مضروباً بالسطح (πr^2 Cos θ)

$$F_2 = \Delta PS = \frac{2v}{r} \pi r^2 \ \ Cos \ \theta = 2 \pi r V \ \ Cos \ \theta$$

وعند حالة الإتزان نجد أن القوتان متساويتان أي :

$$F_1 = F_2$$

$$2 \pi r V \ \ Cos \ \theta = \pi r^2 h . d . g$$

وبالتالي تكون قيمة إرتفاع السائل مساوية إلي

$$h = \frac{2\nu \, Cos\theta}{d.g.r}$$

وفي حالة الزئبق فإن **h** تمثل مقدار إنخفاض الزئبق داخل الأنبـوب الشـعرية عـن مستوي سطح الزئبق في الإناء الحاوي .وتستعمل هذه الخاصـية فـي قيـاس التـوتر السطحي للسوائل .

طرق قياس التوتر السطحي :

من أهم الطرق المستخدمة في قياس التوتر السطحي ما يلي :

1- طريقة الأنبوبة الشعرية :-

نضع أنبوبة شعرية نصف قطرها **r** في سائل ثم يقاس أرتفاع السائل في الأنبوبـة الشعرية ونحسب التوتر السطحي من المعادلة

$$\nu = \frac{h\,d\,gr}{2\,Cos\theta}$$

كما أنه يمكن الإستغناء عن معرفة قيمة **r** بإستعمال سائلين أحدهما معـروف تـوتره السطحي ولآخر مجهول ويحدد توتره السطحي بقياس إرتفاع كل من السائلين ضـمن الشروط بإستعمال نفس الأنبوبة الشعرية بإفتراض أن الزاوية θ مساوية للصفر فإن :-

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{h.d}{h.d'}$$

حيث تمثل **h** إرتفاع السائل المرجو ذو الكثافة **d** و تمثل**h`** إرتفاع السائل المجهول ذو الكثافة **d`** .

2- طريقة القطرة :-

يتألف جهاز القياس من أناء صغير به تدريج لمعرفة كمية السائل وفي نهاية أنبوبة شعرية تعمل علي سقوط السائل قطرة قطرة علماً أن القطرة تسـقط عنـدما يتسـاوي

وزنها مع قوة التوتر السطحي وثم وضع السائل المراد قيلس توتره السطحي وسائل آخر توتره السطحي معروف وبواسطة المعادلة التالية :

$$\frac{\gamma_1}{V_1 d_1} = \frac{\gamma_2}{V_2 d_2}$$

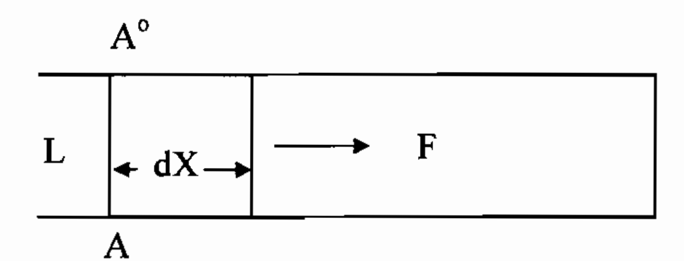
يمكن حساب γ_1 بحيث تكون γ_2 معروفة علماً أن V_1 , V_2 عبارة عن عدد ثابت من القطرات للسائلين الأول والثاني .

الطاقة السطحية :

من المعلوم أن أي زيادة في السطح قدرها **dA** تتطلب إستهلاكاً للطاقة الخارجية والعلاقة بينهما هي :

$$dw = -\gamma \, . dA$$

وعلي العكس من ذلك فإن أي نقص بالسطح ينتج عنه طاقة قدرها $\gamma \, . \, dA$ فإذا وضعنا إطار معين أحد إضلاعه $AA^{\backprime}$ قابل للحركة وطوله يساوي **L** في ماء الصابون. فإنه عند رفع الأطار من الصابون يتكون علي سطحه غشاء رقيق ذو وجهين .



شكل (4) لإطار معدني يحتوي ضلعاً متحركاً ومنغمس في الصابون

هذا الغشاء ينكمش بسبب التوتر السطحي ، فيجذب بإنكماش الضلع المتحرك $AA^{\backprime}$ بمقدار **dX** والشغل الذي ينتج عن هذه القوة يساوي : **F. dX** ونتيجة لذلك تتناقص الطاقة الحرة السطحية بمقدار $\gamma \, dA$ وعلي ذلك فإن $\gamma \, dA = F . dX$

ولكن $dA = 2L . dX$ وذلك لوجود غشاء ذو وجهين وعلي ذلك فإن :

$$V = \frac{F}{2L}$$

وعلي ذلك فإن V تمثل القوة الواقعة علي وحدة الأطوال وبالتالي يمكن التعبير عن التوتر السطحي بـــ داين / سم . وعند دراسة التغيرات في التوتر الســـطحي للســـطح الفاصل بين سائل نقي وبخاره أو بين سائل والهواء فإن تجمع الطاقة الحرة في السطح عند تكوينه G^s يساوي الطاقة الحرة للمجموعة الحقيقية G مطروحاً منهـــا الطاقـــة الحرة للمجموعة المثالية $(G^a + G^b)$

$$G^s = G - (G^a + G^b)$$

وعليه التوتر السطحي ، أي الطاقة الحرة السطحية الإضافة في وحدة السطوح يمكـــن الحصول عليها من المعادلة :

$$V = \frac{G^a}{A^s}$$

وعند إشتقاق العلاقة السابقة بدلالة درجة الحرارة علي أساس أن مسافة السطح الفاصل لا تتغير بتغير درجة الحرارة فنجد أن :

$$\frac{dv}{dT^s} = \frac{1}{A^s} \frac{dG^s}{dT^s}$$

ولقد دلت التجارب أن قيمة التوتر السطحي تقل خطياً مع أرتفاع درجة الحرارة وعلي ذلك فإن :

$$\frac{dv}{dT} = \text{مقدار ثابت ذو قيمة سالبة}$$

$$\frac{1}{A^s} \frac{dG^s}{dT} = \text{مقدار ثابت ذو قيمة سالبة}$$

وحيث أن دالة الطاقة الحرة السطحية الإضافية بدلالة الحرارة كما هو معـروف مـن قوانين الديناميكا الحرارية يساوي الأنتروبية السطحية الإضافية مع عكس الإشارة :

$$\frac{dG^s}{dT^s} = -S^s$$

بمقارنة العلاقتين الآخرتين نجد أن الأنتروبي يشكل الطبقـة السـطحية كميـة ثابتـة وموجبـة:

$$S^s > 0$$

أي أن تكون الطبقة السطحية عند درجة حرارة ثابتة يصاحبه إمتصاص للحرارة مـن محيطها الخارجي .

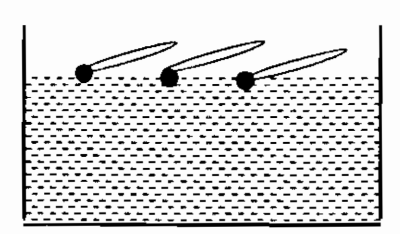
الأغشية السطحية :

إن تفسير وجود قيمه حدية للإمتزاز في مركبات المجموعة الواحدة رغـم تغيـر طول السلسلة الكربونية يكمن في تشكيل الطبقة السطحية وحيدة الجزيء ولقـد فسـر العالم جيبس هذه الظاهرة حيث أعتبر أن جزيء المادة الفعالة سـطحياً مؤلـف مـن قسمين: قسم قطبي(CH_2OH , -COOH -) وقسم غير قطبي (السلسلة الكربونية) وهكذا عندما تمتز المادة الفعالة سطحياً علي السطح (محلول مائي – غاز) بينما القسم القطبي من الجزيئ منغمراً في المحلول المائي بينما يخرج القسم الغيـر قطبـي الـي الطور الغازي وهكذا تتشكل علي السطح طبقة رقيقة من المادة الفعالة سطحياً سـمكها جزيء واحد تسمي الطبقة أحادية الجزيء . ولابد من توفير شرطين أساسيين لتشـكل طبقة الجزيء هما :

- عدم ذوبان الماء في المذيب (الماء مثلاً) .
- تبليل المادة لسطح المذيب .

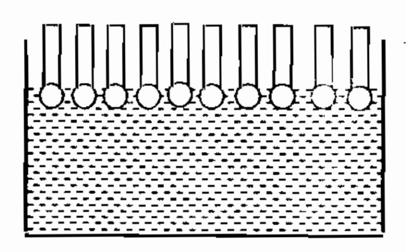
إن تفكك المواد المكونة من قسم قطبي وآخر غير قطبي تتناقص بازدياد طول السلسلة الهيدروكربونية . أي أن المركبات المتمتعة بسلسلة هيدروكربونية طويلة قادرة علـي تشكيل الطبقة الوحيدة الجزئي . فمثلاً : الحموض الدهنيـة ($C_n H_{2n+1} . COOH$)

والتي تكون قيمة n أقل من 15 لا تشكل طبقة علي السطح لأنها مواد تذوب في المادة أما إذا كانت قيمة n أكبر من 15 فإن الذوبانية تصبح مهملة وبالتالي تشكل تلك المركبات طبقة علي سطح الماء . وعندما يكون تركيز المادة الفعالة صغيراً فإن السلاسل الهيدروكربونية تسبح علي سطح المحلول المائي بينما تكون المجموعة الوظيفية غاطسة فيه كما في الشكل (5) التالي :



شكل (5) السلاسل الهيدروكربونية تكون علي سطح المحلول المائي بينما المجموعة القطبية تنغمر فيه

ولكن عند إزدياد التركيز تنتصب السلاسل الهيدروكربونية شيئاً فشيئاً حتي تصطف الجزئيات بشكل تغطي فيه السلاسل المنتصبة سطح الماء عند التشبع كما في الشكل (6) :

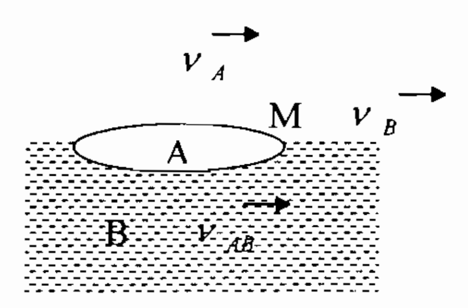


شكل (6) تشكل الطبقة وحيدة الجزيء علي سطح السائل

ويصبح التوتر السطحي للمحلول قريباً من التوتر السطحي للمادة الفعالة بمفردها وهذا ما يفسر تساوي الإمتزاز النهائي max لمركبات الطائفة الواحدة التي تمتلك نفس المجموعة القطبية .

سيلان سائل علي سطح سائل آخر :

نفرض أن لدينا سائلان غير قابلان للإمتزاج (B , A) ، وعند وضع قطرة من السائل **A** علي سطح السائل **B** فإن تلك القطرة تبقي محتفظة بشكلها أو تسيل علي سطح السائل . والشكل التالي يوضح القوي المؤثرة علي قطرة من السائل **A** الموجودة علي السطح السائل **B** .



حيث ν_A التوتر السطحي للسائل **A** ، ν_B التوتر السطحي للسائل **B** ، ν_{AB} التوتر السطحي بين **B , A** ولكي تبقي القطرة كما هي فلابد أن تكون محصلة القوي شعاعياً مساوية للصفر :

$$\vec{\nu}_{AB} + \vec{\nu}_A + \vec{\nu}_B = 0$$

وفي الحالة التي تكون فيها الزاوية α صغيرة جداً (حالة وجود ألفة عالية بين السائلين)

$$\nu_B \geq \nu_A + \nu_{AB}$$

وبالتالي تحدث حالة إنسياب للقطرة **A** علي سطح السائل **B** ويكون : $W_a \geq W_C$

حيث W_a طاقة الإلتصاق ، W_C طاقة التماسك . مما سبق نستنتج أن الإنسياب يحدث عندما تكون القوي الرابطة بين **B , A** أقوي من القوي الموجودة داخل السائل **A** ذاته . ويعبر معامل الإنسياب (**S**) عن الفرق بين طاقة الإلتصاق وطاقة التماسك

$$S = W_a - W_C$$

أي أن الطاقة المعطاة في السنتيمتر المربع الواحد إثناء عملية الإنسياب :

$$S = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$

وبالتالي فإن الإنسياب يحدث عندما تكون قيمة (S) موجبة . والجدول التـالي يبـين معامل الإنسياب لبعض السوائل علي سطح الماء عند درجة حرارة 20 مْ .

السائل	الكحول البروبيلي $C_3H_7.OH$	البنزين C_6H_6	الهكسان C_6H_{14}	الأوكتان C_8H_{18}	ثنائي كبريتيد الكربون CS_2	البروموفورم $CHBr_3$
معامل الإنسياب	+ 49.1	+ 8.9	+ 3.41	+ 0.2	- 6.94	- 9.58

ونلاحظ من الجدول السابق أن الهكسان والأوكتان يناسبان علي سطح الماء رغم عـدم إمتلاكها لمجموعة هيدروفيلية (محبة الماء) وهذا يرجع الي كون قوي الإلتصاق أكبر من قوي التماسك ومن وجهة أخري فإن ثاني كبريتيـد الكربـون والبروموفـورم لا يشكلان طبقة سطحية رغم إمتلاكها لمجموعة قطبية وهذا بسبب تفوق قوي التماسـك علي قوي الإلتصاق مع الماء أن مثل هذه المركبات تعطي قطرة علي شـكل عدسـة مستقرة علي السطح أو في قعر الوسط المائي وذلك تبعاً للكثافة .

<u>تأثير المجموعة الوظيفية علي قوي الإلتصاق :</u>

تؤثر المجموعة الوظيفية بشكل ملحوظ علي قوي الإلتصاق بينما تأثيرها محدد علي قوي التماسك وبالتالي فإن مقدار ثبات الطبقة السطحية يعتمد علي نوعيـة المجموعـة الوظيفية الفعالة . والجدول التالي يوضح تصنيف المجموعات الوظيفية الفعالة سطحياً :

تكوين الطاقة السطحية	معامل الإنسياب S	طاقة التماسك W_C	طاقة الإلتصاق W_a	المجموعة الوظيفية
لا تكون طبقة سطحية	سالب	مرتفعة	متوسطة	$-CH_2Cl, -NO_2$
تكون طبقة غير ثابتة	موجب	متوسطة أو ضعيفة	متوسطة	$-CH_2O.CH_3, -COOCH_3$ $-C_6H_4.O.CH_3$
تكون طبقة ثابتة	موجب	متوسطة أو متوسطة	متوسطة	$-C_6H_4.OH, -CN$ $-CONH_2, -COOH$ $-NHCO.NH_2$

سطوح الأجسام الصلبة :

تمتلك الطبقة السطحية للأجسام الصلبة طاقة سطحية عالية اذا ما قورنت بالسطوح السائلة . لذلك تحطيم جسم صلب أو تفتيته يحتاج الي طاقة تكسر الروابط الموجودة داخل الجسم الصلب والتي تشكل قوي التماسك داخل ذلك الجسم . وتتميز الأجسام الصلبة عن السائلة بأن جزيئاتها غير قابلة للحركة الحرة كما هي في حالة السوائل كذلك ليس لديها خاصية تغير سطحها بشكل ذاتي ومن جهة أخري فإن إعادة تجميع الأجزاء الصلبة التي تم تحطيمها غير ممكنة لأستحالة إجراء تلك الأعادة بشكل دقيق تسمح برجوع كل جزء الي مكانه الأصلي كما كان قبل التحطيم . ولا يمكن في أكثر الأحيان تعريف السطح لجسم صلب تعريفاً دقيقاً لأن السطوح الصلبة غير متجانسة من حيث الجزئيات المشكلة لهذا السطح ، ولذلك فمن الصعب جد قياس التوتر السطحي للأجسام الصلبة .

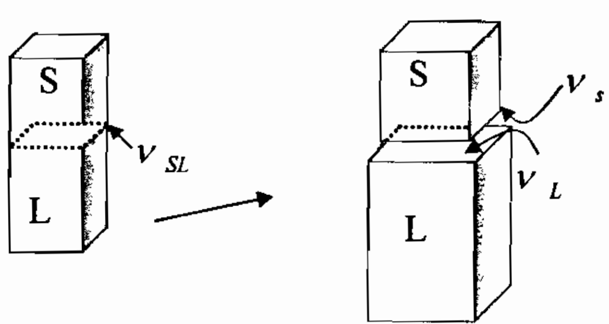
الظواهر السطحية في الأجسام الصلبة :

تشكل قطرة السائل الموضوعة علي سطح جسم صلب ثلاثة أطوار **حجمية هي** الجسم الصلب وقطرة السائل والهواء المحيط بهما . وتفصل تلك الأطوار ثلاث سطوح فاصلة هي : السطح الفاصل بين الجسم الصلب والهواء والسطح الفاصل بين الجسم الصلب والسائل (**SL**) وبين السائل والهواء (**L**) . ونعبر عن الطاقة السطحية الأضافية منسوبة لوحدة السطوح في كل طبقة من الطبقات السطحية الثلاث بالتوتر السطحي بينهما ، أي التوتر السطحي بين الجسم الصلب والهواء (V_s) ، وبين الجسم الصلب والسائل (V_{SL}) وبين السائل والهواء (V_L) .

قوي التماسك وقوي الإلتصاق

تسمي قوي التماسك بقوي الترابط المتجانس نظراً لكونها موجودة داخل الجسم ومتجانسة في طبيعتها . أما قوي الإلتصاق فتسمي بقوي الترابط غير المتجانس لكونها تربط بين جزيئات في طورين مختلفين (صلب – سائل ، أو صلب – غاز) . ويعرف الشغل اللازم لفصل جسم سائل عن جسم صلب مساحة مقطعه **1** سم^2 بشغل الإلتصاق ، وهو الشغل اللازم لتحطيم الروابط القائمة بين الطورين علي مساحة قدرها **1** سم^2 . وإثناء إجراء عملية فصل السائل عن الصلب (مقطعه **1** سم^2) يتولد سطحان فاصلان هما السطح الفاصل سائل -- هواء وكذلك السطح الفاصل صلب – هواء ، بينما يختفي السطح الفاصل صلب – سائل شكل (7) . إذاً فإن شغل الإلتصاق يعطي بالعلاقة التالية :

$$(\mathbf{Wa})_{SL} = V_L + V_s - V_{SL}$$



شكل (7) فصل الجسم الصلب عن السائل لعمود مقطعه 1 سم^2

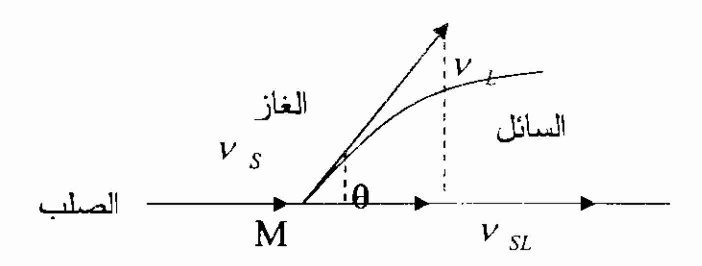
أما طاقة التماسك للجسم فإنها تمثل الشغل اللازم لفصل عمود مقطعه (**1** سم ^{2}) مـــن مادة سائلـــة أو صلبة الي جزيئيـــن .فإذا كان لدينا عمود من مادة سائلة مقطعه **1** سم^2 فإن طاقة التماسك (شغل التماسك) تعطي بالعلاقة التالية :

$$(Wc)_{LL} = 2 \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

وذلك لكون الشغل المبذول لفك الروابط القائمة داخل الجسم السائل قد أنـــتج ســـطحين متساوين بين السائل والهواء .

زاوية التماس وزاوية التبلل

لنفترض وجود قطرة من سائل علي سطح أفقي لجسم صـلب (شكل **8**) نلاحـــظ وجود ثلاثة أطوار (سائل – صلب – غاز) وثلاثة سطوح فاصلة (سائل – غـــاز ، سائل – صلب ، صلب – غاز)



شكل (8) قطرة من سائل علي سطح أفقي صلب

إن القوي المؤثرة في النقطة **M** تمثل التوترات السطحية المختلفـــة ويمكـــن إعطـــاء محصلتها في العلاقة التالية :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \ \mathbf{Cos}\,\theta = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

حيث تمثل γ_L **Cos θ** مسقط القوة γ_L علي السطح الأفقي بينما تمثل الزاويـــة θ زاوية لبتبلل (أو التماس) . تعرف العلاقة السابقة بعلاقة يونج .

بتبديل قيمة $\gamma_S - \gamma_{SL}$ في العلاقة (1) بما يساويها في العلاقة (2) نحصـــل علي علاقة تعطي عمل الإلتصاق بدلالة التوتر السطحي للسائل وزاوية التبلل :

$$(Wa)_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

وبالتالي تصبح قيمة ذلك العمل قابلة للقياس التجريبي .

نستنتج من العلاقة (3) أن عمل الإلتصاق يزداد بتناقص قيمة زاوية θ أي أن السائل الذي لا يبلل سطح الجسم الصلب يظل علي شكل قطرات علي السطح ، بينمـــا يســيل السائل ذو الألفة العالية للجسم الصلب علي سطحة ويغطيه بطبقة رقيقة الي أن تصبح زاوية التبلل معدومة ($\theta = 0$) .

يمكن تصنيف الألفة بين السائل والصلب طبقاً للحالات التالية :

<u>(أ) – حالة إنعدام التبلل $\theta = 180^\circ$</u>

عندما تكون $\theta = 180^\circ$

فإن $\cos\theta = -1$ وبالتالي فإن :

$$(Wa)_{SL} = 0$$

وهذا يعني إنعدام شغل الإلتصاق نتيجة إنعدام الروابط بين الجســم الســائل والجســم الصلب ، أي استحالة تبلل السائل لسطح الجسم الصلب (مثال : الزئبق النقــي علــي سطح الزجاج النقي) .

<u>(ب) – حالة تبلل كامل $\theta = 0$</u>

أي $\cos\theta = 1$ مما يعطي :

$$(Wa)_{SL} = 2\gamma_L = Wc$$

تمثل هذه الحالة تساوياً بين شغل الإلتصاق وشغل التماسك وهي حالة مثاليــة توافــق إنتشار كاملاً وسريعاً للمادة السائلة علي سطح الجسم الصلب وتحدث قوي إرتباط بين جزيئات السائل من جهة وجزيئات الجسم الصلب من جهة أخري مكافئة للقوي الرابطة بين جزيئات السائل ذاتها .

(جـ) - حالة تبلل $180^{o} > \theta > 0^{o}$

عندما تكون θ أكبر من 90^{o} وأصغر من 180^{o} فإنها تمثل حالة تبلل ضعيفة ، بينما إذا كانت تقاس الزاوية θ أصغر من 90^{o} فإنها تمثل حالة تبلل جيده .

تقاس الزاوية θ بطريقتين :

الطريقة الأولي : بطريقة مباشرة وذلك بإستعمال الإسقاط الأشعاعي للقطـرة علـي شاشة ضوئية ومن ثم قياس الزاوية θ .

الطريقة الثانية : بطريقة غير مباشرة وذلك بغمس صفيحة من الجسم الصـلب فـي السائل ، وإمالة تلك الصفيحة إلي أن نحصل علي جانب منها ينعدم إلتواء السائل فـي نقطة تماسة مع الجسم الصلب تكون الزاوية θ في تلك الشروط هي الزاوية الفاصـلة بين سطح الجسم الصلب والسطح الأفقي للسائل من الجهة الداخلية للسـائل . ويعطـي الماء النقي مع سطح الزجاج النقي زاوية تبلل معدومة ($\theta = 0$) ، ولكن إرتفاع قيمة قيمة الزاوية θ يعود علي عدم نقاؤه الماء أو الزجاج .

عمليـة التبـلل :

تعرف عملية التبلل بأنها إزاحة الطور الغازي الملامس لسـطح الجسـم الصـلب وتعويضه بطور سائل بحيث تحتل جزيئات الجسم السائل سطح الجسم الصلب .
ويمكن أن تتم تلك الإزاحة بثلاث طرق مختلفة هي :-

1- تبليل السطح الصلب بوضعه علي سطح سائل بحيث يتلامس إحـدي وجـوه السطح الصلب مع السائل .
2- التبلل بالتمدد : وتتم العملية بوضع المادة السائلة علي سطح الجسـم الصـلب وإنتشارها عليه .
3- التبلل بغمر الجسم الصلب داخل الطور السائل .

يكون للتبلل قيمة عملية إذا كانت زاوية التبلل أقل من 90^{o} ، ويحث أثناء عملية التبلل إنسياب للمادة السائلة علي سطح الجسم الصلب وتشكيل طبقة سمكها عدد من الجزئيات

، وبالتالي يتكون سطح فاصل بين الطورين يتمتع بتوتر سطحي قدرة γ_{SL} . ويمكن عندئذ تطبيق علاقة يونج في حالة الإتزان :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \ \mathbf{Cos}\ \theta$$

أما معامل الإنسياب فيعطي بالعلاقة التالية :

$$\mathbf{S} = \gamma_{SL} - \gamma_{SL} - \gamma_{SL} = (\mathbf{Wa})_{SL} - (\mathbf{Wc})_{LL}$$

الإمتـــــــــزاز

عند تلامس جسم صلب مع غاز أو محلول نلاحظ أن جزئيات الغـــاز تتركـــز أي يزداد تركيزها بالقرب من سطح الجسم الصلب . ويعرف الإمتزاز بإنه زيادة تركيـــز المادة عند السطح الذي يفصل صنفين وتنشأ هذه الزيادة في التركيز بالقرب من سطح الجسم الصلب نتيجة قوي غير متوازنة تؤثر علي جزئياته الموجودة في السطح والجسم الصلب يمتز الغاز عندما يكون ملامساً له . ذلك لأن الطاقة الحرة لأي سطح تميل الي النقصان ويعتبر هذا الميل هو المسؤول الأساسي عن ظاهرة الإمتزاز وتسمي المـــادة التي يزيد تركيزها علي السطح بالمادة الممتزة أما المادة الأخري التي تمتز الجزئيـــات علي سطحها فتسمي المادة المازة .

ويصحب عملية الإمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة (ΔG) للسطح الذي يحـــدث عليهكما يرافقه نقص في الأنتروبي (ΔS) لأن الجزئيات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب إرتباطها بذرات السطح وبذلك تفقد بعض درجات حريتها قياســـاً بالحالـــة التي كانت عليها قبل الإمتزاز .. كما يترتب علي تناقص (ΔG) و (ΔS) في وقت واحد تناقص المحتوي الحراري ΔH بموجب العلاقة الثيرموديناميكية التـــي تـــربط الكميات الثلاث معاً في درجة حرارة معينة T .

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

تجربة توضح إمتزاز الغازات بالأجسام الصلبة :-

تتلخص هذه التجربة في وضع وضع أنبوبة بارومترية مملوءة بالزئبق في حوض به زئبق ثم إدخال قطرات من النشادر السائل تعلو فوق الزئبق إلي أسفل ثم إدخال قطعة من الفحم المسخنة حديثاً نلاحظ أن عمود الزئبق قد إرتفع الي أصله مرة ثانية .. مما يدل علي أن الفحم قد إمتز النشادر الموجود داخل الأنبوبة ويسمي النشادر بالمادة الممتزة ويسمي الفحم بالمادة المازة .

أنواع الإمتزاز :-

1- الإمتزاز الطبيعي (الفيزيائي) :

تعد سطوح بعض المواد خاملة في عملية الإمتزاز بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات المجاورة للمادة بنفسها يتم الإمتزاز علي مثل هذه السطوح من خلال قوي التجاذب الطبيعي يدعي هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعي مثل قوي فاندرفالس

2- الإمتزاز (الكيميائي) :

هناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الإمتزاز لأمتيازها بعدم تشبع ذراتها إلكترونياً وتبقي ذرات السطوح غير مشبعة إلكترونياً رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة وتميل مثل هذه السطوح الي تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم أمتزازها علي السطح ويكثر حدوث مثل هذا النوع من الإمتزاز علي سطوح المادة الصلبة .

3- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي :

الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
حرارة الإمتزاز أقل من 40 كيلو جول/مول	حرارة الإمتزاز أكبر من 80 كيلو جول/مول
الإمتزاز يكون ملحوظاً في درجات حرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة	يحدث الإمتزاز عند درجات الحرارة المرتفعة
تزداد كمية الإمتزاز مع كل زيادة في ضـــغط المادة الممتزة	تزداد كمية الإمتزاز مع كل زيادة في ضـــغط المادة الممتزة
تعتمد كمية الإمتزاز علـــي طبيعـــة المـــادة الممتزة أكثر من إعتمادها علي المادة المازة	تعتمد كمية الإمتزاز علي طبيعة المادة المازة والمادة الممتزة
عملية الإمتزاز لا تشمل علي كميـــة كبيـــرة لطاقة التنشيط	طاقة التنشيط لها قيمة كبيـــرة فـــي عمليـــة الإمتزاز
يتكون إمتزاز عديد الطبقات	يتكون الإمتزاز من طبقة واحدة

منحنيات الإمتزاز :

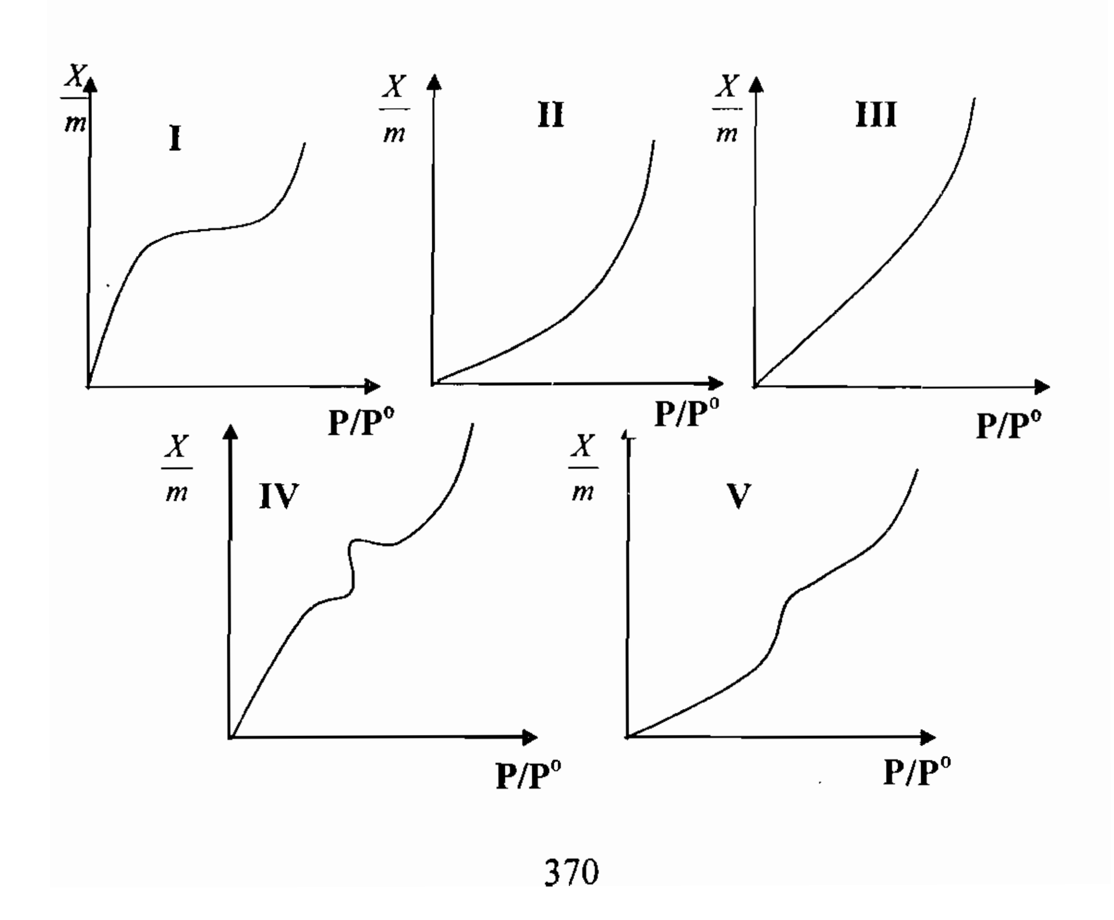
تعتمد كمية الإمتزاز أساساً علي طبيعة المادة الصلبة المازة وكذلك علـــي طبيعـــة جزئيات الغاز الممتزة وتعتبر أيضاً دالة في الضغط (أو التركيز) ودرجـــة الحـــرارة وعندما يكون إمتزاز الغاز عند درجة حرارة تقل عن درجته الحرجة فإنه يمكن رســـم العلاقة بين كمية الغاز الممتز لكل جرام من المادة المازة مع ضغط الغاز ويسمي هـــذا المنحني بالإمتزاز وتوجد خمسة أنواع لمنحني الإمتزاز :

<u>النوع الأول</u> : ويمثله المنحني الأول . حيث تتكون طبقة سطحية وحيدة الجزيئة ممتزة علي سطح جسم صلب غير مسامي أو ذو مسامات دقيقة جداً مما يؤدي الي أن السرعة الأولية للإمتزاز تكون كبيرة جداً وبالتالي يحدث الإتزان بسرعة وتثبت الكمية الممتزة رغم إرتفاع قيمة ضغط الغاز المحيط بالجسم الصلب .

النوع الثاني : ويمثله المنحني الثاني ويكون الإمتزاز علي سطح المادة الصلبة ضعيفة المسامية أو كبيرة المسامية جداً . حيث تتكون طبقة وحيدة الجزيئية وبعدها طبقات أخري حيث تزداد الكمية الممتزة بزيادة الضغط .

النوع الثالث : ويمثله المنحني الثالث . حيث تكون السطوح غير متجانسة ولكن بها مراكز نشطة تعمل علي تجمع ذرات الغاز الممتز وبالتالي لا تظهر طبقة وحيدة الجزيئية .

النوع الرابع : ويمثله المنحني الرابع ويتشابه في جزئه الأول مع النوع الثاني وكذلك الجزء الأول من النوع الخامس يتشابه مع النوع الثالث . ولكن هناك إختلاف شديد في الجزء الثاني لكل منهما . والأشكال هي كما يلي :



نظريـــات الإمتـــــزاز

أولاً : الإمتزاز ذو الطبقة الواحدة

- نظرية لانجماير :-

أعتبر أن سطح المادة المازة الصلبة يتكون من مساحات صغيرة متجـــاورة (أو فراغات) كل منها يمكن أن يمتز جزيء واحد من الغاز . كذلك تتشابه هذه المساحات (أو الفراغات) في مقدرتها علي أمتزاز جزيئات الغاز ، ولا يؤثر وجود أحد جزيئات الغاز علي أحد هذه الفراغات في خواص الفراغات المجاورة له . وعند الإتزان ، فإن معدل تبخر جزئيات الغاز الممتزة علي الفراغات يتساوي مع معدل تكثيـــف جزئيـــات الغاز علي الفراغات الفارغة أو غير المحتلة بجزئيات من الغاز .

ولإستنتاج معادلة لانجماير :

نفرض أن θ هو جزء السطح المشغول بجزئيات الغاز فإن **r θ** هو معدل التبخير أو الهروب من هذا السطح ، حيث **r** هو معدل التبخير من السطح المشغول كلية بجزئيات الغاز عند درجة حرارة معينة . ولكن معدل الإمتزاز يتناسب مع جزء السطح الخـــالي من جزئيات الغاز (**I – θ**) ويتناسب أيضاً مع ضغط الغاز **P** . لذلك يمكن التعبيـــر عن معدل التكاثف **K (1 – θ) P**

حيث **K** هو مقدار ثابت عند درجة حرارة معينة ، ويشمل هذا الثابت علـــي معامـــل يتضمن حقيقة أنه ليس كل جزيء يصطدم بالسطح الفارغ يمكنه أن يمتز فوقه . وعند الوصول إلي حالة الإتزان يتساوي معدل التبخير مع معدل التكاثف

$$r\,\theta = K\,(1-\theta)\,P$$

$$\therefore\ \theta \quad \frac{K_P}{r+K_P} = \frac{(K/r)p}{1+(K/r)p}$$

حيث θ هو جزء السطح المشغول بجزيئات الغاز .

- معادلة فريندلش :-

تعتبر معادلة فريندلش معادلة نظرية ، وأكثر توفيقاً عن معادلة لانجماير في شـــرح وتفسير النتائج المعملية وليس لتفسير ميكانيكية الإمتزاز

$$V = K P^{1/n}$$

حيث **V** هو الحجم الممتز .

P هو ضغط الغاز عند حالة الإتزان .

n , K ثوابت .

وتصف هذه المعادلة النوع الأول فقط من منحنيات الإمتزاز ويمكن التعبير عن التمثيل الخطي لهذه المعادلة :

$$\text{Log } V = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{ Log } P$$

<u>ثانياً : الإمتزاز عديد الطبقات</u>

- نظرية الجهد (بولاني) :

تفترض هذه النظرية وجود قوي بعيدة المدي منبثقة من سطح المادة المازة الصلبة وتتسبب هذه القوي في إمتزاز طبقات رقيقة ذات سمك مساو لعدد من أقطار جزئيـــات الغاز الممتز وحيث أن هذه القوي المتسببة في جذب الجزئيات الي السطح تتناقص إذا بعدت المسافة عن السطح فإن الطبقات الرقيقة الممتزة تبدو كأنها واقعة تحت تأثير ميل في الجهد وفي هذه النظرية يتم تشبيه السطح الصلب للمادة والطبقة الممتزة فوقه مثـــل الكرة الأرضية والمجال المحيط بها .

ومن فروض هذه النظرية أيضاً أن الإمتزاز يحدث بقوي التجاذب بين السطح والطبقة الأولي التي يحدث بينها وبين الطبقة الثانية قوي تجاذب أيضاً ، وهكذا حتي تصل الي درجة من الضغط مثل القوي بين جزيئات الغاز المحيط بالسطح فيبطل الإمتزاز .

ويمكن قياس قوي التجاذب عند أي نقطة في الطبقة الممتزة والذي يعرف بأنه الشـــغل المبذول بواسطة قوي الإمتزاز اللازمة لإحضار جزيء من الحالة الغازية في الوســـط المحيط الي هذه النقطة

- نظرية الإستقطاب :

تفترض هذه النظرية أن سطح المادة المازة يحدث أقطاباً مزدوجة فـــي الطبقـــة الأولي من الجزئيات الممتزة ، وهذه الأقطاب بالتبعية تحدث هي الأخري أقطاباً جديدة في الطبقة الممتزة الثانية .... وهكذا . ويتناقص عزم الأقطاب الحادثة بزيادة عـــدد الطبقات الممتزة حتي يتلاشي فيبطل الإمتزاز

- نظرية التكاثف في الأنابيب الشعرية :

في هذه النظرية يتكون سطح المادة المازة من عد [illegible] بيب الشعرية الدقيقـــة [illegible] والتي عند تعرضها لبخار سائل أو غاز فإن جزئيات البخ [illegible] الغاز تتكاثف داخل هذه الأنابيب الشعرية الدقيقة تحت تأثير ضغط أقل من الضـ [illegible] ـاري المشبع .
والمعادلة التالية تعطي العلاقة بين التكاثف ونصف قطر [illegible] الشعرية .

$$\frac{P}{P_o} =$$ [illegible]

حيث P_o هو الضغط البخاري المشبع .
r نصف قطر الأنبوبة الشعرية .
R هو الثابت العام للغازات .
γ هو التوتر السطحي للسائل .
V هو الحجم الجزئي .

- نظرية بروناور – أيميت – تيلور (B . E . T) :

يمكن تطبيق هذه النظرية في حالة الإمتزاز الفيزيائي لجزيئات الغاز أو البخـــار الي عدد من الطبقات وقد أستنتج بروناور – أيميت – تيلــور (B . E . T) معادلــة لتوضيح الإمتزاز متعدد الطبقات وتفترض هذه النظرية تكون السـطح مــن مراكــز متجانسة ومتجاورة ، وأن الإمتزاز علي أحد هذه المراكز لا يؤثر علي الإمتزاز علــي المراكز المجاورة وذلك كما في نظرية لانجماير .وخلافاً لنظرية لانجماير فإن النظرية تفترض أنه عندما تتكون طبقة أولي تغطي جميع السطح فإن التكاثف يحـدث لتتكـون طبقة ثانية وثالثة وهكذا حتي عديد الطبقات .

ومعادلة **B E T** هي :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_o}$$

حيث أن : **V_m** حجم الغاز الممتز عندما يتغطي سطح المادة المازة بطبقة واحدة كاملة

V هو الغاز الممتز

C مقدار ثابت عند درجة حرارة معينة

وتعطي هذه المعادلة علاقة خطية بين :

$$\frac{P}{P_o} \quad و \quad \frac{P}{V(P_o - P)}$$

ويكون ميل الخط المستقيم هو $\frac{(C-1)}{V_m C}$ والجزء المقطوع من محور الصـــادات هــو $\frac{1}{V_m C}$ وتستخدم معادلة **B . E . T** لقياس مساحة السطح للعوامل الحفازة الصــلبة ، وللمواد المازة الصلبة عامة ، وهذه الطريقة دقيقة جداً في تعيين قيمة مساحة السطح ، وذلك بمعرفة مساحة السطح التي يشغلها الجزيء الواحد من المادة الممتزة وهذا يسهل معرفته بقياس كثافة المادة الممتزة في حالتها السائلة . ويتألف جهاز **B . E . T** مــن الأجهزة التالية :

1- جهاز لحفظ النيتروجين السائل .

2- أنبوب لقياس غاز النيتروجين .

3- دورق لوضع عينة الجسم المراد قياس مساحة سطحه .

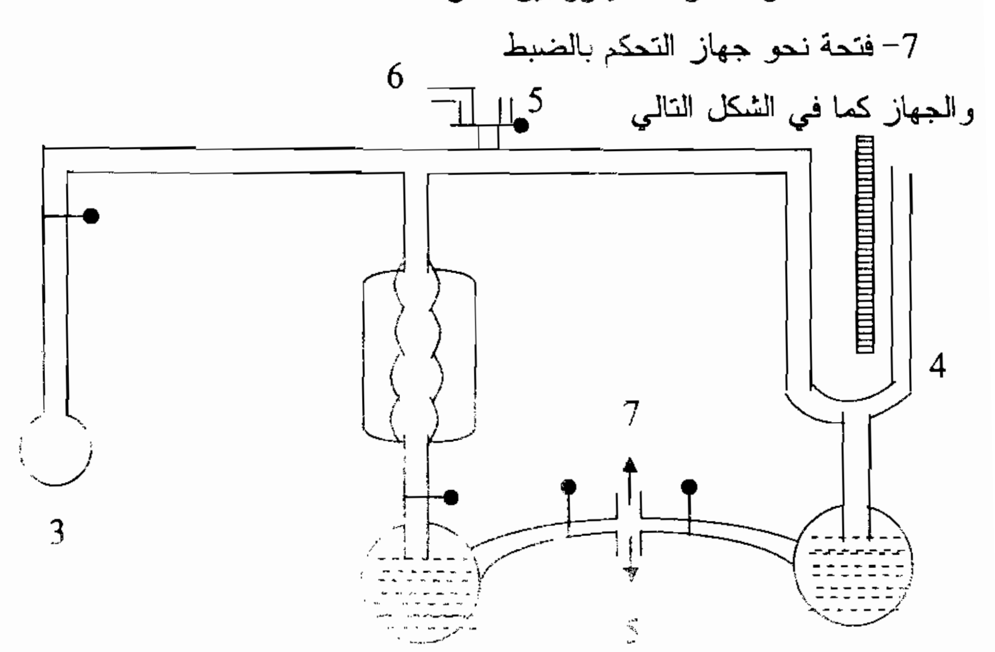
4- جهاز لقياس الضغط .

5- فتحات نحو مضخة التفريغ .

6- فتحة نحو أسطوانة النيتروجين الغاز .

7- فتحة نحو جهاز التحكم بالضبط

والجهاز كما في الشكل التالي

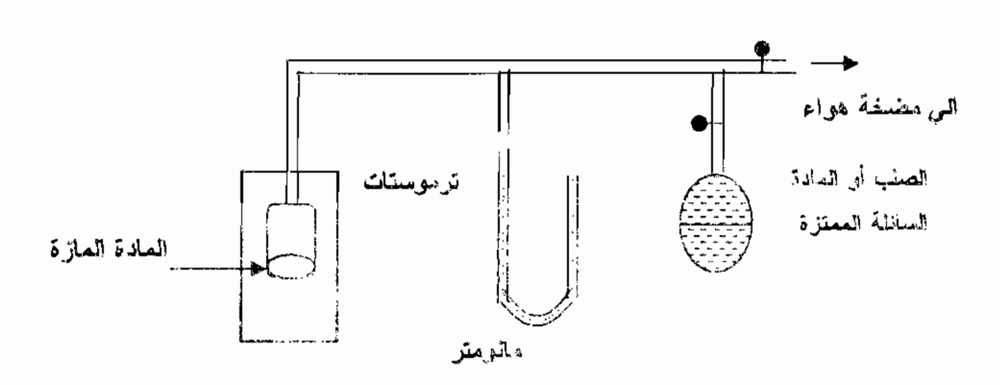


طرق قياس الإمتزاز

<u>أولاً : الطريقة الحجمية :-</u> يستخدم جهاز كما هو مبين فيما يلي حيث يدخل في هذا الجهاز كمية معينة موزونة من المادة المازة الصلبة ، ويقاس ضغط الغاز أو البخار الموجود في الجهاز بداية وقبل بداية الإمتزاز ثم قياس الضغط مرة أخري بعد تمام الإمتزاز وحيث أن الإمتزاز يتم بسرعة شديدة ، فإن التغيير في الضغط يكون ملحوظاً في فترة وجيزة من الزمن . ومن معرفة حجم الفراغ في الجهاز المشغول بالغاز والفراغ غير المشغول بالغاز يمكن معرفة حجم الغاز الممتز من قوانين الغازات

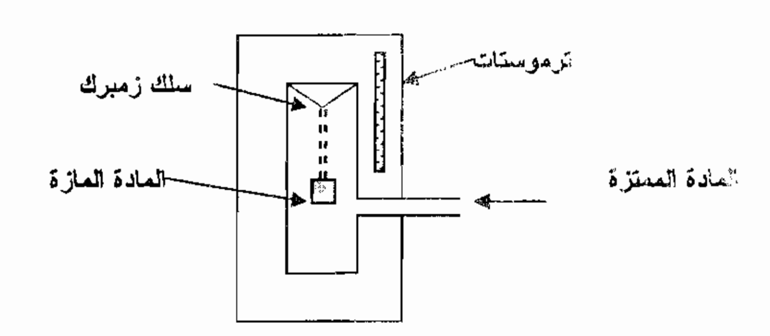
قبل حدوث الإمتزاز $P_1 V_1 = P_2 V_2$

وبعد حدوث الإمتزاز يكون : $P_1 V_1 \# P_2 V_2$



ثانياً : الطريقة الوزنية :

في هذه الطريقة يقاس الإمتزاز مباشرة . وفيه يشمل الجهاز علي وعـاء صـغير يحتوي علي المادة المازة ، ويتصل هذا الوعاء بسلك زنبرك وعند دخـول الغـاز أو البخار المراد إمتزازه يتمدد الزنبرك ومن هذا التمدد يمكن معرفة الزيادة فـي الـوزن التي تقابل كمية الإمتزاز كما في الشكل التالي



أمثلة لبعض المواد المازة :

1- الفحم الحيواني :

ويسمي فحم العظام ويستخدم في عملية تكرير السكر ويحضر فحم العظام من عظام الحيوانات بعد إزالة الأنسجة والدهون منها ثم تكسر العظام وتسخن بمعزل عن الهواء عند درجة حرارة 750 – 950 مْ لعدة ساعات .

2- الفحم النباتي :

يعتبر الفحم النباتي مادة مازة جيدة للغازات ، ويستخدم في تنقية الخـــل ، وســـكر القصب وتنقية الماء وفي صنع الكمامات اللازمة للوقاية من الغازات السامة .

3- الألومينا :

عبارة عن أكسيد الألمونيوم وجزئيات الماء ويستخدم كثيراً مع عوامل أخري مثل الماغنسيا (أكسيد الماغنسيوم) في صناعة البترول .

4- جل السيليكا :

جل السيليكا شائع الإستخدام في الصناعة وتعتمد كمية الإمتـــزاز علـــي كميـــة جزيئات الماء الموجودة فيه وعند تسخينه فإنه يفقد الماء .وصيغته $SiO_2 . XH_2O$.

" أمثلة محلولة "

مثال (1) :

التوتر السطحي للزئبق السائل الملامس للهواء عند درجة **15** مْ يساوي **4** واين سم$^{-1}$ احسب الضغط السطحي في أنبوبة شعرية قطرها **1** مم موجود أحد طرفيها في الزئبق.

الحــــل :

$$\Delta P = 2 \ \gamma \ / \ r$$

حيث **ΔP** هي الضغط السطحي ، **r** نصف قطر الأنبوبة

$$\Delta P = \frac{2 \times 487}{0.05} = 19480$$ واين . سم$^{-1}$

مثال (2) :

يرتفع الماء في أنبوبة شعرية نصف قطرها **0.1** مم بمقدار **14.85** سم عند درجة **20** م . احسب التوتر السطحي إذا علمت أن الزاوية **θ** عند الصفر .

الحــــل :

$$\gamma = \frac{h.d.g.r}{2 Cas\theta}$$

حيث **h** هي إرتفاع الماء في الأنبوبة الشعرية و **d** الكثافة النوعية للمـــاء و **g** عجلـــة الجاذبية الأرضية الأرضية و **r** نصف قطر الأنبوبة الشعرية .

$$\gamma = \frac{14.85 \times 0.01 \times 1 \times 981}{2} = 72.8$$ واين . سم$^{-1}$

مثال (3) :

إحسب إرتفاع الماء في أبوبة شعرية قطرها **10** ميكرون مع العلم أن الزاويـــة **θ** تساوي الصفر عند درجة **20** مْ . علماً بأن التوتر السطحي يساوي **72.8** داين . سم$^{-1}$

الحـــــل :

إذا كانت قيمة ν تساوي **72.8** داين . سم$^{-1}$

$$\nu = \frac{h.d.g.r}{2} = \frac{h \times 5\times10^{-4} \times 1\times 981}{2} = 72.8$$

h = 296.84 سم

∴ إرتفاع الماء = **296.84** سم .

مثال (4) :

إذا كان إمتزاز مادة ما علي سطح صـــلب لمعادلـــة فريـنـــدليش وكانـــت **K = 6.8** و **n=0.5** وذلك في حالة التعبير عن التركيز بالميلي مول في ميليمتر ، وعـــن الكميـــة الممتزة بوحدات الميلي مول لكل جرام من الجسم الصلب. إحسب تركيز المادة النحلـــة عند الإتزان في حالة وجود **10** من الجسم الصلب ضمن **100** مل من محلول المـــادة القابلة للإمتزاز والتي تركيزها الأولي هو **0.1** مول / لتر .

الحـــــل :

معادلة فريندليش هي :

$$X / m = K\, C_e^{\,n}$$

تحسب كمية المادة الممتزة إعتماداً علي التراكيز :-

كمية المادة الممتزة (ميلي مول) $\quad X\,(C_o - C_e) \times 100$

$$\frac{X}{m} = \frac{(0.1 - c_e)\times 100}{10} = \frac{(0.1 - c_e)}{0.1} = 6.8\, C^{0.5}$$

ومنه فإن :

$$C_e + 0.68\, C_e^{0.5} - 0.1 = 0$$

وبحل هذه المعادلة نجد أن قيمة التركيز عند الإتزان هو :

$C_e = 0.0155$ ميلي مول / ميلي ليتر

مثال (5) :

في الجدول التالي حجم غاز البيوتان علي جسم صلب بدلالة ضغط الغاز

الضغط مم زئبق P	56.39	89.47	125.22	156.61	179.30	187.46
حجم الغاز الممتز V	17.09	20.62	23.74	26.09	27.78	28.3

فإذا كان وزن الجسم الصلب **1.876** جم ، وأن حجوم الغازات قد قيست عند الظروف القياسية وأن ضغط التميع P^o للغاز يعادل **774.4** مم زئبق إحسب مسافة سطح الجسم الصلب بطريقة **B . E . T**

الحـــل :

$$\frac{P}{V(P^o - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{CV_m} \quad \frac{P}{P}$$

حيث **P** ضغط الغاز وP^0 ضغط التميع و **V** حجم الغاز الممتز و V_m حجـم الغـاز الـلازم لتكوين طبقـة وحيدة الجزيئيـة علي سطـح الجسـم الصـلب وعـند رسم $P / V (P^o - P)$ بدلالة P / P^o علي خط مستقيم ميله $\frac{C-1}{CV_m}$ ونقطة تقاطعه هي $1 / CV_m$ ومن القيمتين السابقتين نحصل علي قيمة $V_m = 24.51$ مل

$$\therefore \; S` = \frac{am.V_m.N}{22400}$$

حيث **N** عدد أفوجادرو و **am** السطح الموجود علي جزيء واحد ($44.6 \ A^0$)

$$\therefore \; S` = \frac{24.51 \times 10^{23} \times 6.023 \times 10^{-20} \times 44.6}{22400} = 293.8 \text{ م}^2$$

السطح النوعي $S = \frac{293.8}{1.876}$ **156.6** م^2 / جم

" الأسئلـــــــة "

1- تكلم بإيضاح عن التوتر السطحي ؟

2- إشرح العلاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة ؟

3- وضح بالشرح والمعادلات الخاصية الشعرية

4- أذكر بالتفصيل الطرق المختلفة لقياس التوتر السطحي ؟

5- بين بالشرح والمعادلات مع الرسم الطاقة السطحية ؟

6- بين كيف يمكن تكوين طبقة وحيدةالجزيء علي سطح سائل ؟

7- أكتب مذكرات وافية عن :

أ - سيلان سائل علي سطح سائل آخر .

ب- تأثير المجموعة الوظيفية علي قوي الإتصاق وقوي التماسك .

8- " من أهـــم الظواهر السطحيـــة في الأجسام الصلبة نجد قوي الإلتصاق وقوي التماسك " أشرح العبارة السابقة شرحاً وافياً مع الرسم والمعادلات ؟

9- تكلم بالتفصيل عن زاوية التماس أو زاوية التبلل ؟

10- تكلــم عن أنواع الإمتزاز ثم بيـــن الفرق بين الإمتزاز الكيميـــائي والإمتزاز الفيزيائي ؟

11- وضح بالشرح والتفصيل أنواع منحنيات الإمتزاز

12- أذكر بالتفصيل كل من نظريتي لانجماير ومعادلة فريندلش ؟

13- وضح مع الرسم نظرية برونادر – أيميت – تيلور ؟

14- " من طرق قيـــاس الإمتزاز الطريقة الحجميـــة " أشرح العبارة السابقة شرحاً وافياً.

15- أذكر مع الشرح بعض المواد المازة ؟

الباب العاشر
كيمياء المحاليل

الباب العاشر

" كيمياء المحاليل "

Solutions Chemistry

المحلول :- هو مخلوط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميـــائي والمادة الموجودة بنسبة أقل تسمي **المذاب** والمادة الموجودة بنسبة أكبر تسمي **المــذيب** وبما أن المادة توجد علي ثلاثة صور :- فإنه يمكن أن يوجد تسع أنواع من المحاليل .

المحلول المشبع :-

هو ذلك المحلول الذي يحتوي علي أكبر كمية من المذاب بحيث يكون كـل مــن المذاب والجزء المتبقة منه في صورة غير ذائبة في حالة إتزان مع مع بعضـــها فـــي المحلول .

وبصورة عامة فإن أهم المحاليل هي التي يكون المذيب سائلاً . مثـل الغـــازات فـــي السوائل ، ومحاليل المواد الصلبة في السوائل ، ومحاليل السوائل في السوائل .

طرق التعبير عن تركيب (تركيز) المحلول :-

يمكن أن يعبر عن تركيب المحلول أو نسبة كل مكونه المحلول بعدة طرق كميـــة. فلو إعتبرنا محلولاً من مكونين **A , B** وكانت المكونة **B** هي المذاب والمكونه **A** هي المذيب وكانت W_A , W_B هما كتلتا المكونتين بالجرام . فـــإن عـــدد مـــولات المكونتين يساوي n_A , n_B وحجم كل منها النقي باللتر V_A , V_B . وكان الحجـــم الكلي للمحلول باللتر هو **V** فإنه يمكن تركيب المحلول كما يلي :

1- النسبة المئوية بالوزن :-

تكوين النسبة المئوية بالفرق للمكونة **B** في المحلول = $\frac{W_B}{W_A + W_B} \times 100$

2- النسبة الوزنية :-

وتستخدم هذه الطريقة للتعبير عن الذوبانية $W_B \ / \ W_A$

3- النسبة المئوية بالحجم :-

فمثلاً النسبة المئوية بالحجم للمذاب $B \ = \ \frac{V_B}{V} \times 100$

4- المولارية (M) :-

وهي عدد المولات من المذاب في لتر من المحلول وعلي هذا تكــون مولاريــة المكونة $B \ = \ \frac{n_B}{V} \ = \ M$

(حجم المحلول باللتر)

5- العيارية (N) :-

وهي عدد المكافئات من المذاب في لتر من المحلول . أي الوزن المكافئ للمــادة مذاباً في لتر من المذيب .

6- المولالية (m) :-

وهي عدد المولات من المذاب في 1000 جم من المذيب وعلي هذا فإن مولاليــة المكونة B تساوي :

$$m_B = \frac{n_B}{W_A/1000} = \frac{n_B}{W_A} \times 1000$$

حيث W_A = وزن المذيب بالجرام .

7- الكسر الجزئي (X) :-

والكسر الجزئي لمكون ما في المحلول هو عدد مولات هذا المكون مقسومة علي العدد الكلي لمولات جميع مكونات المحلول وبهذا يكون الكسر الجزئي للمذاب B

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

ومجموع الكسور الجزئية للمحلول تساوي دائماً الوحدة . فبالنسبة لمحلول من مكونتين تكون

$$X_A + X_B = 1$$

وإذا أعطيت أوزان المكونات ، وأوزانها الجزئية . فإنه يمكن حساب الكسر الجزئي لكل مكونة من المعادلة :

$$n_B = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

حيث M_B , M_A هي الأوزان الجزئية للمكونتين B , A .

أولاً : محاليل الغازات في السوائل :-

عند وجود غاز في تلامس مع سائل عند درجة حرارة معينة فإن الغاز يذوب في السائل الي حد معين يعتمد علي العوامل الآتية :

أ – طبيعة الغاز .

ب- طبيعة السائل .

ج- الضغط .

د – درجة الحرارة .

أ ، ب – طبيعة الغاز والسائل :-

أكثر الغازات ذوبانية هي تلك التي تتفاعل مع المسائل مثل غازي كلوريد الهيدروجين **HCl** ، والنشادر NH_3 . وبالنسبة لغازات أخري تعتمد الزوبانية علي سهولة إسالة الغاز . فالغازات سهلة الإسالة مثل CO_2 ، SO_2 تدوب الي حد ما في المذيبات السائلة المعروفة . والغازات صعبة الإسالة مثل O_2 , N_2 , H_2 , He هي أقل الغازات ذوبانية في السائل (الماء) .

جـ – تأثير الضغط علي ذوبانية غاز في سائل :

وجد عملياً أن ذوبان غاز متوسط الذوبان في سائل ما يزيد بزيادة الضغط الجزئي للغاز فوق المذيب ويقل بإرتفاع درجة الحرارة . وينص **قانون هنري** علي أن " تركيز

الغاز في السائل يتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز عند درجة حرارة ثابتة بشرط عدم تفاعل الغاز مع السائل "

ويعبر عن هذا القانون رياضياً كما يلي :

$$\mathbf{m \ \alpha \ P} \qquad \therefore \ \mathbf{m = K\,P} \qquad \text{أو} \quad \frac{m}{P} = \mathbf{K}$$

حيث **m** = كتلة الغاز المذاب في وحدة الحجوم من السائل .

P = ضغط الغاز المتزن مع المحلول .

K = ثابت التناسب . وتعتمد قيمته علي طبيعـــة كل من الغاز ، السائل ودرجة الحرارة ، والوحدات التي يعبر بها عن الضغط ، أو التركيز .

ويمكننا وضع صيغة أخري لقانون هنري بدلالة حجم الغاز الذائب وهي " عند ثبـــوت درجة الحرارة . فإن حجم الغاز الذائب ثابت دائماً عند أي ضغط ، أي لا يعتمد علي ضغط الغاز فوق سطح السائل "

فنفرض أن $\mathbf{v_1}$, $\mathbf{d_1}$, $\mathbf{m_1}$ تمثل كتلة (وزن) وكثافة وحجم الغاز الذائب في كمية ثابتة من السائل عند ضغط $\mathbf{P_1}$. وكــذلك $\mathbf{v_1}$, $\mathbf{d_1}$, $\mathbf{m_1}$ تمثــل كتلــة (وزن) وكثافة وحجم الغاز الذائب في نفس كمية السائل عند ضغط $\mathbf{P_2}$

∴ حسب قانون هنري :

$$\frac{m_1}{P_1} = \frac{m_2}{P_2}$$

ولكن

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\therefore \quad \frac{m_2}{d_2} = \frac{m_1}{d_1}$$

أو

$$\mathbf{v_2 = v_1}$$

أي أن حجم الغاز المذاب ثابت عند الضغوط المختلفة .

د – تأثير درجة الحرارة علي ذوبانية غاز في سائل :-

تقل ذوبانية الغاز بزيادة درجة الحرارة وذلك لزيادة الحركة الإنتقالية لجزيئات الغاز في السائل وتزداد قدرتها علي الهرب . وأغلب الغازات تطرد تماماً بتوالي التسخين عند نقطة الغليان .

طرق التعبير عن ذوبانية الغاز

1 – الكسر الجزئي :

طبقاً لقانون هنري فإن الكسر الجزئي للغاز في السائل يتناسب طردياً مع ضغط الغاز . وإذا علم الكسر الجزئي لغاز في سائل عند ضغط معين فإنه يمكن حساب كسره الجزئي في المحلول عند ضغوط أخري .

ويعبر عن الذوبانية بالنسبة المئوية للمول وهي تساوي الكسر الجزئي × **100** .

2 – معامل الذوبانية (S) :

وهو النسبة بين حجم الغاز عند ظروف التجربة الي حجم السائل وحسب قانون هنري . فإن حجم الغاز المذاب لا يعتمد علي ضغط الغاز وبالتالي لا تعتمد **(S)** علي الضغط ولكنها تختلف بتغير درجة الحرارة .

3 – معامل الإمتصاص :

هو النسبة بين حجم الغاز معدلاً عند **(S . T . P)** (أي معدل الضغط ودرجة الحرارة) المذاب عند ضغط واحد جو الي حجم المذيب السائل . ولكن حجم الغاز عند **(S . T . P)** يتناسب مع عدد مولات الغاز وطبقاً لقانون هنري فإن عدد مولات الغاز المذابة تتناسب مع الضغط . وبالتالي فإنه بمعرفة حجم الغاز معدلاً عند **(S . T . P)** والمذاب عند واحد جو . يمكننا حساب الحجم المعدل المذاب عند أي ضغط ومن تعريف معامل الذوبانية ، فإن حجم الغاز المذاب عند ظروف التجربة لا يعتمد علي ضغط الغاز . وتمثله المعادلة .

$$V_g = S\,V_L$$

حيث V_g = حجم الغاز المذاب

S = معامل الذوبانية عند درجة حرارة التجربة .

V_L = حجم السائـــل .

وحجم الغاز المذاب معدلاً الي (S . T . P) يتناسب مع ضغط الغاز أي أن :

$$V_g\ (S.T.P) = \alpha \cdot V_L \cdot P$$

حيث V_g (S . T . P) = حجم الغاز المذاب عند معدل الضغط ودرجة الحرارة

α = معامل الذوبانية عند درجة حرارة التجربة .

V_L = حجم السائـــل .

P = ضغط الغاز بالجو .

ثانياً : محاليل السوائل في السوائل :-

(أ) محاليل السوائل عديمة الإمتزاج :

وهنا لا يذوب أي من السائلين المكونين المكونين لهذا المحلول في الآخر بـــأي نسبة بحيث يتكون مخلوطهما من طبقتين منفصلتين بينهما حد فاصل مثل البنـــزين – الماء ، والماء – زيت كبد الحوت . فإذا رج المخلوط الأخير بشدة يتكون ما يســـمي بالمستحلب وهو عبارة عن قطرات دقيقة من أحدهما في الآخر .

(ب) محاليل السوائل تامة الإمتزاج :

عندما يكون هناك مخلوط من سائلين يمتزجان تماماً مع بعضهما في إناء مغلق فإن الفراغ فوقهما يحتوي علي بخاري السائلين ويكون الضغط الجزئـــي لكــل ســـائل معتمد علي تركيزه في المحلول . ويكون الضغط البخاري الكلـــي مســـاوياً لمجمـــوع الضغطين الجزيئيين لبخاري السائلين .

* وتقسم المحاليل تامة الإمتزاج الي :

1 – المحاليـــل المثاليــة .

2 – المحاليل غير المثاليــة .

1- المحاليـــل المثاليــة :-

وهي محاليل السائلين تامي الإمتزاج بجميع النسب . وعندما يكون المحلول فـــي حالة إتزان مع البخار . فإن الضغط البخاري الكلي (P) فوق السائل سوف يســاوي مجموع الضغطين البخاريين الجزئيين للمكونتين . وهذا حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية

$$P = P_A + P_B$$

يمكن بسهولة تحديد الضغط البخاري الجزئي لكل مكونة في محلول مثـــالي بإســتخدام قانون راؤولت الذي ينص علي ما يلي " عند درجة درجة حرارة ثابتة يتناسب الضغط البخاري الجزئي لمكونه في المحلول تناسباً طردياً مع كسرها الجزئي في المحلول "

أي أن :

$$P_A \ \alpha \ X_A \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

$$P_A \ \alpha \ \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\therefore \quad P_A = \text{ثابت} \ . \ \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\therefore \quad P_A = \text{ثابت} \ . \ X_A \ \ldots\ldots \quad (2)$$

فإذا كان n_B = صفر أي أن المحلول يشتمل فقط **علي السائل A** فإن قيمة الثابت في المعادلــة (2) يساوي الضغط البخاري للسائل **النقي A** وهو P_A° وتصبح المعادلة (2) كما يلي

$$P_A = P_A^{\circ} \cdot X_A$$

وحيث أن P_A° يساوي مقدار ثابتاً بالنسبة للسائل النقي **A** .

وكذالك أن P_B° يساوي مقدار ثابتاً بالنسبة للسائل النقي **B** .

∴ بالتعويض في المعادلة (2) نجد أن

$$P_A = P_A^{\circ} \cdot X_A \qquad \ldots\ldots \qquad (3)$$

$$P_B = P_B^{\circ} \cdot X_B \qquad \ldots\ldots \qquad (4)$$

أي الضغط البخاري الجزئي لأي مكونة يساوي الضغط البخاري لتلك المكونة في الحالة النقية مضروباً في الكسر الجزئي .

وبذلك يكون الضغط البخاري الكلي **P** للمحلول هو :

$$P = P_A + P_B = P_A^{\circ} \cdot X_A + P_B^{\circ} \cdot X_B \qquad \ldots\ldots \qquad (5)$$

وحيث أن مجموع الكسرين الجزئيين = واحد صحيح أي

$$X_A + X_B = 1$$

أي أن :

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

$$\therefore X_A = 1 - X_B$$

وبذلك يمكن كتابة المعادلة (5) كما يلي :

$$P = P_A^{\circ}(1 - X_B) + P_B^{\circ} \cdot X_B = P_A^{\circ} - P_A^{\circ} X_B + P_B^{\circ} X_B$$

$$P = (P_B^{\circ} - P_A^{\circ}) X_B + P_A^{\circ} \qquad \ldots\ldots \qquad (6)$$

وبالمثل فإنه يمكن إيضاً من العلاقة التالية :

$$X_B = 1 - X_A$$

وبالتعويض في المعادلة (5) نحصل علي الصيغة التالية :-

$$P = (P_A^{\circ} - P_B^{\circ}) X_A + P_B^{\circ} \qquad ..... \qquad (7)$$

وتعطي المعادلة (6) , (7) قيمة الضغط البخاري الكلي فــوق المحلــول بمعرفــة الضغطين البخاريين للمكونتيين النقيتين ، والكسر الجزئي لأحدي المكونتين .

توضيح معادلة (7)

$$P = P_A + P_B$$

$$= P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B$$

$$\because X_B = 1 - X_A$$

$$\therefore P = P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} (1 - X_A)$$

$$= P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} - P_B^{\circ} X_A$$

$$= P_B^{\circ} - X_A (P_A^{\circ} + P_B^{\circ})$$

$$P = (P_A^{\circ} - P_B^{\circ}) X_A + P_B^{\circ}$$

ويتبين عملياً أن عدداً من المحاليل الثنائية تتبع قــانون راؤولــت مثــل : البنــزين – الطولوين ، بروميد الإيثلين – كلوريد الإيثلين ، ن هكسان – ن هيثان .

2- المحاليــــل غير المثاليــة :-

عندما يختلف جذب جزيئات السائل A لجزيئات السائل B عن جذب جزيئات A كل منهما للآخر . وكذلك جذب جزيئات B كل منهما للآخر فإن المحاليل فــي هــذه الحالة تكون غير مثالية ويحدث حيود عن قانون راؤولت مثل الهكسان الحلقي – رابع

كلوريد الكربون ، الأسيتون – ثاني كبريتيد الكربون ، الكحـول الإثيلـي – المـاء ، الكلوروفورم – الأسيتون ، ماء – حمض الهيدروكلوريك ، الماء – حمض النيتريك .

العلاقة بين تركيب المحلول وتركيب البخار الموجود فوقه :-

من المعلوم أن الذي يحكم تركيز محلول مثالي هو قانون راؤولـت . وأن قـانون دالتون للضغوط الجزيئية هو الذي يحكم تركيز البخـار الموجـود فـوق المحلـول . وبالنسبة لنظام يشتمل علي محلول مثالي نفترض أن X'_A تمثل الكسر الجزئي للمكونة **A** في الصنف البخاري فوق المحلول ذي التركيب X_A مـن المكونـة **A** و X_B مـن المكونة **B** .وطبقاً لقانون دالتون يكون الضغط البخاري P_A للمكونة **A** هو :

$$P_A = P \cdot X'_A$$

حيث **P** الضغط البخاري الكلي وحيث أن :

$$P_A = P_A^\circ \cdot X_A$$

$$P = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B$$

$$X'_A = \frac{P_A}{P} \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

وبالتعويض عن قيمتي P_A ، **P** في المعادلة (1) بإستخدام قانون راؤولت نجد أن :

$$\therefore X'_A = \frac{P_A^o X_A}{P_A^o X_A + P_B^o X_B} \qquad \ldots\ldots \quad (2)$$

وبقسمة طرفي المعادلة (2) علي X_A نحصل علي الصيغة التالية :

$$\frac{X'_A}{X_A} = \frac{P_A^o}{P_A^o X_A + P_B^o X_B} \qquad \ldots\ldots \quad (3)$$

وبقسمة البسط والمقام في الجانب الأيمن للمعادلة (3) علي P_A° نحصل علي

$$\frac{X`_A}{X_A} = \frac{1}{X_A + \frac{P_B^o}{P_A^o} X_B}$$

نستنتج من العلاقة (4) أنه إذا كانت $P_A^{\circ} > P_B^{\circ}$ أي أن المكونة **A** أكثر تطايراً من المكونة **B** . فإن المقام يصبح أقل من الواحد الصحيح وبذلك تصير $\frac{X`_A}{X_A}$ أكبر مـن الواحد الصحيح . ويعني ذلك أن تركيز **A** سوف يكون أكبر في الصنف البخاري عنه في المحلول والإستنتاج العام بالنسبة لنظام يتبع قانون راؤولت هو أن البخـار يكـون أغني بالمكونة الأكثر تطايراً . وبالتالي سوف يكون تركيب البخار مختلفاً عن تركيب السائل في المحلول . وأنهما لا يتساويان إلا إذا كان الضغط البخاري للسائلين متساويين أي عندما يكون

$$P_A^{\circ} = P_B^{\circ}$$

ثالثاً : محاليل الصلبة في السوائل :-

عندما تذاب مادة صلبة في سائل فإن هذا السائل (المذيب) يكتسب خواصاً تعرف بالخواص المجمعة وهي التي تعتمد علي عدد الجسيمات (الجزيئـات أو الأيونـات) الموجودة في المحلول ولا تعتمد علي طبيعة هذه الجسـيمات وفيمـا يلـي الخـواص المجمعة وهي :

1- الإنخفاض في الضغط البخاري .
2- الإرتفاع في درجة الغليان .
3- الإنخفاض في درجة التجمد
4- الضغط الأسموزي .

<u>1- الانخفاض في الضغط البخاري :-</u>

إذا كان لدينا محلول يحتوي X_1 كسر جزئي من المذيب و X_2 كسر جزئي مـن

المذاب وكان P° هو الضغط البخاري للمذيب النقي ، P هو الضغط البخاري للمـذيب فوق المحلول . وطبقاً لقانون راؤولت :

$$P = P^{\circ} . X_1 \qquad ..... \qquad (1)$$

ونظراً لأنه يمكن إهمال الضغط البخاري للمذاب . فإنه يمكن إعتبار أن المعادلة (1) تعطي الضغط البخاري الكلي للمحلول .

وحيث أن X_1 دائماً أقل من الواحد الصحيح فإن P يجب أن تكون دائماً أقل مـن P° . وبذلك يكون المقدار :

$$\Delta P = P^{\circ} - P$$

عبارة عن الإنخفاض في الضغط البخاري وبالتعويض في المعادلة (1)

$$\therefore \Delta P = P^{\circ} - P^{\circ} . X_1$$

$$\Delta P = P^{\circ} (1 - X_1)$$

وحيث أن :

$$X_2 = 1 - X_1$$

فإن :

$$\Delta P = P^{\circ} . X_2$$

ومنها نجد أن

$$X_2 = \Delta P / P^{\circ} \qquad ...... \qquad (2)$$

ويعرف المقدار $\Delta P / P^{\circ}$ بالإنخفاض النسبي في الضغط البخاري . وتوضح المعادلة (2) أن الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري = الكسر الجزئي للمذاب

أي أن الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري يعتمد فقط علي التركيز أو علـي عـدد جسيمات المذاب . وبذلك فإنه يعتبر خاصيته من الخواص المجمعه .

وحيث أن :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2} \qquad ..... \qquad (3)$$

حيث أن n_2 , n_1 عدد الجرامات الجزيئية للمذيب والمذاب .

W_2 , W_1 الأوزان بالجرامات للمذيب والمذاب .

M_2 , M_1 الأوزان الجزيئية للمذيب والمذاب .

ونستنتج من العادلتين (2) , (3) أن :

$$\frac{\Delta P}{P^o} \quad \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2} \qquad \ldots\ldots \quad (4)$$

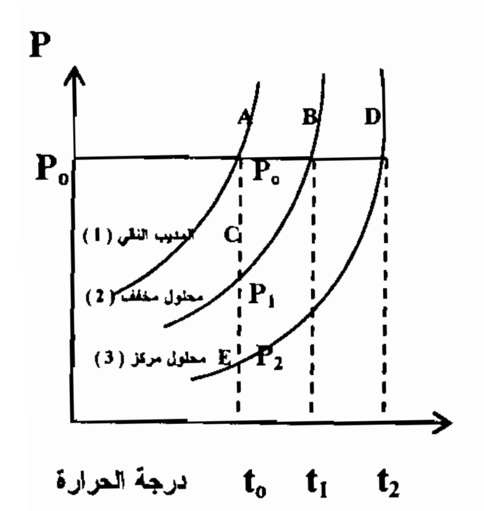
وتستخدم المعادلة (4) في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب .

وفي المحاليل المخففة جداً يمكن إهمال W_2 / M_2 في مقام الطرف الأيمن من المعادلة والتي تختصر بذلك الي الصورة التالية :

$$\frac{\Delta P}{P^o} \quad \frac{W_2 . M_1}{W_1 . M_2} \qquad \ldots\ldots \quad (5)$$

2- الإرتفاع في درجة الغليان :-

يغلي أي سائل عند درجة حرارة يكون عندها الضغط البخاري مساوياً للضغط الجوي .وحيث أن الضغط البخاري للمحلول يكون غالباً أقل من الضغط البخاري للسائل النقي ، فإنه ينتج عن ذلك أن نقطة غليان المحلول تكون دائماً أعلي منها للمذيب النقي .



ويوضح الشكل المقابل العلاقة بين الضغط البخاري . ودرجة الحرارة حيث المنحني (1) يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمذيب النقي . ويمثل المنحني (2) لمحلول مخفف . بينما يمثث المنحني (3) نفس العلاقة لمحلول مركز وعند درجة حرارة t_0 ، يكون الضغط البخاري للمذيب P_0 وللمحلول

المخفف P_1 وللمحلول المركز P_2 .

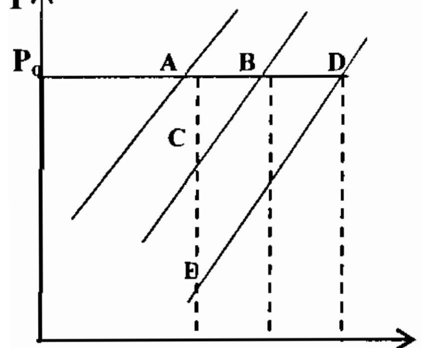
فإذا كان الضغط الخارجـــي هو عبارة عن الضغط الجوي فإن المذيب (1) والمحلول (2) والمحلول (3) سوف تغلي عند درجات حـــرارة t_0 , t_1 , t_2 . أي أن هنـــاك إرتفاع في درجة الغليان المحلول (2) عن درجة غليان السائل النقي (1) مقداره :

$$\Delta t_1 = t_1 - t_0$$

وإرتفاع في درجة غليان المحلول (3) عن درجة غليان السائل النقي بمقدار :

$$\Delta t_2 = t_2 - t_0$$

وعندما تكون المحاليل مخففة فإن المنحنيات الثلاثة ستكون تقريباً متوازية وتكون في شكل خطوط مستقيمة .



وبالنظر الي المثلثين ABC . ADE نلاحظ إنهما متشابهين وبذلك يكون $\frac{AB}{AD} = \frac{AC}{AE}$

ونجد أن :

$$\frac{t_1 - t_o}{t_2 - t_o} = \frac{P_o - P_1}{P_o - P_2} \ldots\ldots \quad (1)$$

وبقسمة كل من البسط والمقام في الجانب الأيمن من المعادلة (1) علي P_0 والتعويض عن $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ وعن $\Delta t_2 = t_2 - t_0$. فإن المعادلة (1) تصبح :

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\frac{P_o - P_1}{P_o}}{\frac{P_o - P_2}{P_o}} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

وحيث أن

$$\Delta P_1 = P_0 - P_1$$

$$\Delta P_2 = P_0 - P_2$$

$$\therefore \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\Delta P_1 / P_o}{\Delta P_2 / P_o} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

وتوضح المعادلة (3) أن الإرتفاع في نقطة الغلايان (Δt_b) يتناسب طردياً مع الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري $\Delta P / P_o$ أي أن

$$\Delta t_b \; \alpha \; \frac{\Delta P}{P_o}$$

ومن قانون راؤولت فإن :

$$X_2 = \Delta P / P_o$$

$$\therefore \Delta t_b \; \alpha \; X_2$$

$$\therefore \Delta t_b = K X_2 \quad \ldots\ldots (4)$$

حيث K ثابت التناسب

وحيث أن :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\therefore \Delta t_b = K \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

ويمكن إهمال n_2 بالنسبة للمقدار n_1 في مقام الجانب الأيمن للمعادلة (5) وبذلك يكون

$$\Delta t_b = K \frac{n_2}{n_1}$$

$$= K \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1} = K \frac{W_2 . M_1}{W_1 . M_2}$$

$$\therefore \Delta t_b = K \frac{W_2 . M_1}{W_1 . M_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

وحيث أن المولارية تساوي عدد المولات من المذاب في **1000** جم من المذيب فـــإن مولارية المحلول (m) الذي يشتمل علي W_1 جم من المذيب تساوي :

$$m = \frac{W_2 .1000}{W_1 .M_2} \quad .... \quad (7)$$

$$\therefore \frac{W_2}{W_1 .M_2} = \frac{m}{1000} \quad .... \quad (8)$$

ونجد أن المعادلتين (6) و (8) أن

$$\Delta t_b = K . \frac{M_1}{1000} . m \quad .... \quad (9)$$

وحيث أن M_1 ثابته لأي مذيب فإنه يمكن كتابة المعادلة (9) علي الصورة

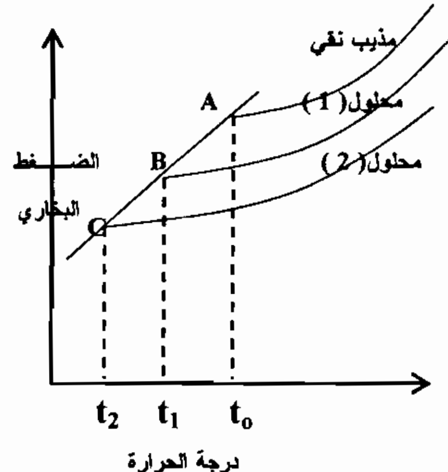
$$\Delta t_b = K_b . m \quad .... \quad (10)$$

ويتضح من المعادلة (10) أن الإرتفاع في درجة الغلايان يتناسب تناسباً طردياً مـــع مولارية المحلول . ويعرف ثابت التناسب K_b بثابت الإرتفاع في درجة الغلايـــان وإذا عوضنا عن **m** من المعادلة (7) في المعادلة (10) نجد أن :

$$\Delta t_b = \frac{K_b \times 1000 \times W_2}{W_1 \times M_2}$$

وتستخدم هذه المعادلة في تعيين الأوزان الجزيئية للمواد المذابة .

3- الإنخفاض في درجة التجمد :-



كنتيجة منطقية للإنخفاض في الضغط البخاري بإذابة صلب في مذيب تتجمد المحاليل عند درجات حرارة أقل من درجة تجمد المذيب النقي . وبالنسبة للمحلول (1) والمحلول (2) فإن نقطتي تجمدهما تناظر النقطتين **C , B** علي التوالي وعلي هذا فهما t_2 , t_1 واضح بالطبع أن :

$$t_2 < t_1 < t_o$$

وكما ناقشنا الإرتفاع في درجة الغليان يمكن مناقشة الإنخفاض في درجة التجمد لنصل الي العلاقة التالية

$$\Delta t_f = K_f \cdot m \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (1)$$

حيث K_f هو ثابت الإنخفاض المولالي في درجة التجمد

و Δt_f هو مقدار الإنخفاض في درجة تجمد محلول ما .

والمعادلة (1) يمكن كتابتها كما يلي :

$$\Delta t_f = \frac{K_f \times 1000 \times W_2}{W_1 \times M_2} \qquad \ldots\ldots \qquad (2)$$

ويمكن إستخدام المعادلة (2) في حساب الأوزان الجزيئية للمواد المذابة

4- الخاصية الأسموزية والضغط الأسموزي :-

عند فصل محلول لمادة مذابة عن المذيب النقي بواسطة غشاء منفذ والذي يسمح بمرور السائل المذيب ولا يسمح بمرور المذاب فإنه يلاحظ أن تيار المذيب يمر من الغشاء الي المحلول ويخففه وهذه الظاهرة تسمي الخاصية الأسموزية . ومن الواضح أنه يوجد ما يسمي بقوة دافعه أو جهد يسمي جهد الإنتشار الذي يدفع المذيب خلال

الغشاء الي المحلول . وينشأ في المحلول بعد ذلك ما يسمي بالضغط الأسموزي الـــذي يزيد من قابلية جزيئات المذيب علي التحرك من المحلول ثانية الي المذيب النقي ضـــد القوة التي تسبب الخاصية الأسموزية .

ونتيجة لذلك ينشأ إتزان حيث يكون الضغط الأيدروستاتيكي كافياً لمنع زيادة الإنتشار. وهذا الضغط من جانب المحلول علي الغشاء الذي يكفي لمنع الخاصية الأسموزية عند وجود مذيب نقي عند الوجه الآخر من الغشاء يسمي الضغط الأسموزي .

حساب الضغط الأسموزي :

يمكن إيجاد معادلات لحساب الضغط الأسموزي إما بدراسات عملية أو بإستنتاجات الديناميكيا الحرارية .

والمعادلة الآتية مستنتجة من الديناميكا الحرارية :

$$\pi V_1 = RT \ln P^o / P$$

حيث π = الضغط الأسموزي .

V_1 = حجم واحد مول من المذاب في الحالة النقية .

P^o , P هي الضغوط البخارية للمحلول والمذيب النقي علي التوالي .

وقد دلت الدراسات العملية علي وجود علاقة بين الضغط الأســموزي وبــين درجــة الحرارة وتركيز المذاب . ومع درجة الحرارة المطلقة أي :

$$\pi V = n RT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

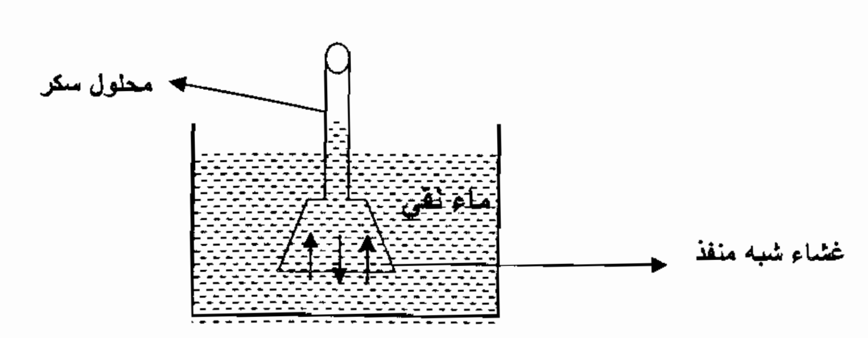
$$\pi = M RT$$

حيث V = الحجم الكلي للمحلول ، n = عدد مولات المذاب

M = المولارية   **R** ، = ثابت الغازات

ويمكن إستخدام هذه المعادلة لمدي واسع من التركيزات إذا إستخدمت المولالية **m** بدلاً من المولارية وتصبح كما يلي :

$$\pi = m\ RT$$



" أمثلـــة محلولـــة "

مثال (1) :-

ما هو مقدار الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي علي 39 gm من الجلوكوز مذابة في لتر واحد من الماء عند درجة حرارة 25 مْ .

الحـــــل :

يمكن التعبير عن الضغط الأسموزي π في المحاليل المخففة بالمعادلة التالية :

$$\pi = R\,T\,C$$

حيث قيمة C تمثل بحاصل قسمة وزن الجلوكوز علي وزنه الجزيئي

$$C = \frac{39}{180}\ mol^{-1}$$

$$\therefore\ \pi = 0.082 \times 298 \times (39 / 100)$$

$$= 5.3\ atm$$

مثال (2) :-

محلول يتكون من إذابة 39 gm من الجلوكوز في كيلو جرام واحد من الماء وتبلغ درجة تجمد هذا المحلول ($-0.4\ C^{\circ}$) . إحسب الوزن الجزيئي للجلوكوز إذا علمت أن ثابت التجمد للماء يساوي 1.86 .

الحـــــل :

نفرض أن الوزن الجزيئـــي = M ، وبذلـــك فإن المولالتي لمحلولـــه تســـاوي (39 / M)

$$\because\ \Delta T = K_f\, m$$

$$\therefore\ 0 - (-0.4) = 1.86 \times \frac{39}{M}$$

$$\therefore\ M = 181$$

مثال (3) :-

إذا كانت درجة تجمد الكسر المولي **0.02** لمحلول من حامض الخليك في البنزين تساوي **4.4 C°** ، فإذا علمت أن هذا الحمض يوجد بحالة جزيئية مزدوجة طبقاً للإتزان التالي :

$$2\ CH_3.COOH \rightleftharpoons H_3C - C \overset{O-H-O}{\underset{O-H-O}{\langle\ \ \rangle}} C - CH_3$$

فإوجد مقدار ثابت الإتزان لهذه العملية ، علماً بأن درجة ذوبان البنزين النقي تســاوي **5.4 C°** وحرارة إنصهارة تبلغ **10.032 KJ / mol** والوزن الجزيئي للبنزين = **78**

الحـــــل :

$$K_f = RT_f^2 . M / 1000\ \ \Delta H_f$$

$$= 8.314 \times (278)^2 \times 78 / 1000 \times 10032$$

$$= 4.94$$

وعليه فإن قيمة المولاتي للمحلول تبلغ :

$$(5.4 - 4.4) / 4.98 = 0.2$$

فعند عدم وجود حامض الخليك بحالة مزدوجة في المحلول فإن المولالتي m_o

$$m_o = 0.02 \times \frac{1000}{78} = 0.257$$

لنفرض الآن أن m_d تعبر عن المولالتي بوجود جزئيات الحامض المزدوجـــة ، وإن m_m تمثل نظيرتها ولكن بعدد الجزيئات الأحادية فقط ، وعندها يمكن الإستدلال علـــي أن :

$$M_m + M_d = 0.2\ \ ,\ \ M_m + 2M_d = 0.257$$

ومن هاتين المعادلتين نجد القيم التالية :

$$M_m = 0.143 \qquad ,\ M_d = 0.057$$

وبذلك تسطيع إيجاد ثابت الإتزان **K** كما يلي

$$K = 0.057\ /\ (0.143)^2 = 2.8$$

مثال (4) :-

يتجمد محلول مركز تقريباً من النفتالين في مذيب عضوي عند درجة حرارة $7.4C^{\circ}$ ويغلي عند درجة $147C^{\circ}$. فإذا علمت أن درجة ذوبان المذيب العضوي تبلغ $16C^{\circ}$ بينما درجة غليانه $138C^{\circ}$ (عند ضغط واحد جو) وأن حرارة التصعيد لنفس المذيب تساوي $53.5\ KJ\ mol^{-1}$ فإحسب أولاً : حرارتي الإنصهار والتبخير للمذيب . وثانياً الكسر المولي للنفتالين في المحلول .

الحـــل :

$$\because \ln X_2 = \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_P}\right]$$

$$= \frac{\Delta H_l}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_V}\right]$$

وبحزف مقطع اللوغاريتم لتساوي المعادلتين في الضغط الجوي الواحد فنحصل علـــي المعادلة الآتية :

$$= \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{280.5} - \frac{1}{289}\right] = \frac{\Delta H_V}{R}\left[\frac{1}{411} - \frac{1}{420}\right]$$

$$\Delta H_f\left[\frac{8.6}{280.5\times 289}\right] = \Delta H_V\left[\frac{9}{411\times 420}\right]$$

$$\Delta H_V = 2.03\ \Delta H_f$$

وحيث أن حرارة التصعيد ΔH_S تعبر عن مجمـــوع حرارتي الإنصهار والتبخير لـــذا فإن :

$$\Delta H_S = \Delta H_V + \Delta H_f = 53.5$$

$$53.5 = 2.03\ \Delta H_f + \Delta H_f = 3.03\ \Delta H_f$$

$$\Delta H_f = 53.5 / 3.03 = 17.7\ KJ\ mol^{-1}$$

أما حرارة التبخير فتصبح

$$53.5 = \Delta H_V + 17.7$$

$$\Delta H_V = 53.5 - 17.7 = 35.8 \ \text{KJ mpl}^{-1}$$

والمطلوب الثاني : نستخرج قيمة الكسر المولي للمذيب العضوي كما يلي

$$\text{Ln } X_1 = (17.7 / 8.314)(8.6 / 280.5 \times 289)$$

$$= 0.226$$

أي أن :

$$X_1 = 0.8$$

وعليه فإن الكسر المولي للنفثالين X_2 يساوي :

$$X_2 = 1 - 0.8 = 0.2$$

مثال (5) :-

أذيب مقدار **0.288** جم من المادة **A** في **15.2** جم بنزين ووجد أن مولالية المحلــول تساوي **0.221** . فإحسب الوزن الجزيئي للمذاب .

الحـــل :

$$m = \frac{W_B}{W_A} \times \frac{1000}{M_B}$$

$W_B = 0.288$ gm $\qquad W_A = 15.2$ gm $\qquad m = 0.221$

$$0.221 = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times M_B}$$

$$\therefore M_B = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times 0.221} \ 85.73 \ \text{gm} .$$

مثال (6) :-

عند درجة **25** مْ وجد أن الضغط البخاري للسيكلوهكسان يساوي **100** مم زئبق والضغط البخاري للأوكتان عند نفس الدرجة يساوي **20** مم زئبق . فإحسب الضغط البخاري لخليط منهما يحتوي علي **120** جم سيكلوهكسان و**80** جم أوكتان عند نفس درجة الحرارة

الحـــل :

الوزن الجزيئي للسيكوهكسان = **84** $\therefore$ $\frac{120}{84} = \mathbf{1.43}$ مول

الوزن الجزيئي للأوكتان = **114** $\therefore$ $\frac{80}{114} = \mathbf{0.73}$ مول

الكسر الجزيئي للسيكولوهكسان $\mathbf{X_{C_6H_{12}}} = \frac{1.43}{1.43+0.73} = \mathbf{0.67}$

الكسر الجزيئي للأوكتان $\mathbf{X_{C_8H_{18}}} = \frac{0.73}{1.43+0.73} = \mathbf{0.33}$

$$\therefore\ P_{C_6H_{12}} = X_{C_6H_{12}} \cdot P^{\circ}_{C_6H_{12}}$$

$$= 0.67 \times 100 = 67 \text{ mm Hg} .$$

$$\therefore\ P_{C_8H_{18}} = X_{C_8H_{18}} \cdot P^{\circ}_{C_8H_{18}}$$

$$= 0.33 \times 20 = 6.6 \text{ mm Hg} .$$

$\therefore$ الضغط البخاري الكلي = **6.6 + 67 = 73.6** مم زئبق

مثال (7) :-

إحسب درجة التجمد ودرجة الغليان لمحلول يحتوي علـــي **6.5** جـــم مـــن الإيثيلـــين جلويكوز ($\mathbf{C_2H_6O_2}$) في **200** جم ماء علماً بأن :

$\mathbf{K_f = 1.86\ C^{\circ}}$ ثابت التجمد للماء ، $\mathbf{K_b = 0.51\ C^{\circ}}$ ثابت الغليان للماء .

الحـــــل :

الوزن الجزيئي للإيثيلين جلوكوز = 62 جم

$$\therefore\ \Delta T_f = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_1}$$

$$= 1.86 \times \frac{6.5}{200} \times \frac{1000}{62} = 0.975\ C^{\circ}$$

∴ درجة التجمد للمحلول = $(-0.975) - 0 = 0.975\ C^{\circ}$

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_1}$$

$$= 0.51 \times \frac{6.5}{200} \times \frac{1000}{62} = 0.267\ C^{\circ}$$

∴ درجة الغليان للمحلول للمحلول = $100 + 0.267 = 100.267\ C^{\circ}$

مثال (8) :-

محلول يحتوي علي 4.32 جم من النفتالين $C_{10}H_8$ في 150 جم مـن إثيلـين ثنـائي البروميد يتجمد عند (7.13 - مْ) فإذا كانت نقطة التجمد للإيثيلين ثنائي البروميد هي (9.79 - مْ) أحسب ثابت نقطة التجمد للإيثيلين ثنائي البروميد .

الحـــــل :

$$\Delta T_f = -7.13 - (-9.79) = 2.66\ C^{\circ}$$

الوزن الجزيئي للنفتالين = 128 جم

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$2.66 = K_f \times \frac{4.32}{150} \times \frac{1000}{128}$$

$$K_f = \frac{2.66 \times 150 \times 128}{4.32 \times 1000} = 11.82\ C^{\circ}$$

مثال (9) :-

أوجد الضغط الأسموزي للدم عند درجة حرارة 37 مْ إذا كان الجسم يسلك كأنــه محلول **0.296 M** لمادة غير متأينة .

الحـــل :

$$\pi = M R T \qquad \therefore \pi = 0.296 \times 0.082 \times 310$$

$$\pi = 7.53 \ \text{atm}$$

مثال (10) :-

محلول مائي يحتوي علي **30** جم من البروتين في لتر واحد . ضغطه الأســموزي هو **0.0167 atm** عند **25** مْ . أحسب الوزن الجزيئي للبروتين .

الحـــل :

$$\pi = \frac{n}{v} RT \qquad \therefore 0.0167 = \frac{n}{1} \times 0.082 \times 298$$

$$\therefore n = \frac{0.0167}{0.082 \times 298} = 6.83 \times 10^{-4} \ \text{mole}$$

$$\therefore n = \frac{W}{M} = 6.83 \times 10^{-4} = \frac{30}{M}$$

$$\therefore M = 4.93 \times 10^{4} \ \text{g.}$$

" الأسئــــــلة "

1- عرف ما يأتي : الكسر الجزيئي – المولالية – النسبة المئوية بالوزن – المولالية .

2- أكتب بإختصار عن أهم العوامل التي تؤثر علي ذوبان غاز في سائل .

3- أذكر قانون هنري . وما هي الظروف التي يمكن أن يطبق فيها القانون .

4- ماذا نعني بالمحاليل المثالية والمحاليل غير المثالية ، وضح بالرسم العلاقــة بــين الضغط البخاري وتركيب المحلول في كلتا الحالتين ؟

5- إشرح قانون راؤولت، ثم وضح معني الحيود الموجب والحيود السالب عــن هــذا القانون ؟

6- عرف الدرجة الحرجة لذوبان سائل في آخر ، ثم وضح بالرسم أنــواع المحاليــل محدودة الإمتزاج ؟

7- ماذا نقصد بدرجة الحرارة الحرجة العليا ، ودرجة الحرارة الحرجة الأدني ؟

8- إشرح تأثير إضافة مادة علي الدرجة الحرجة للمحاليل محدودة الإمتزاج ؟

9- إثبت أنه في حالة تقطير سائلين لا يمتزاجان فإن كتلة السوائل الناتجة من عمليــة التقطير تعتمد علي الأوزان الجزيئية للسائلين النقيين ؟

10- ماذا نعني بالخاصية الأسموزية – وضح كيف يمكن الإستفادة من هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية لبعض المواد ؟

11- إثبت بالمعادلات الرياضية أن الإنخفاض في الضغط البخاري لمذيب يعتمد علي تركيز المادة المذابة ولا يعتمد علي طبيعة هذه المادة ؟

12- وضح كيف يمكن تعيين الوزن الجزيئي لمادة عضوية مجهولة من الإرتفاع في درجة الغليان ، ومن الإنخفاض في درجة التجمد ؟

13- لماذا تسمي الخواص الآتية : الإرتفاع في درجة الغليان – الإنخفاض في درجة التجمد – الإنخفاض في الضغط البخاري للمحاليل ؟

14- إستنتج معادلة فانت هوف ، ثم وضح وجه الشبه بينهما وبين معادلة الحالة للغاز المثالي ؟

15- إشرح لماذا يزداد مقدار الإرتفاع في درجة غليان سائل عند إذابة مادة الكتروليتية في مذيب نقي ؟

المصطلحات العلمية

" المصطلحات العلمية "

Average Velocity	معدل سرعة
Boltzman constant	ثابت بولتزمان
Collision	تصادم
Collision diameter	قطر التصادم
Collision Number	عدد التصادم
Collision Properties	خواص التصادم
Compressibility	انضغاطيه
Compressibility Factor	عامل انضغاطيه
Degrees of freedom	درجات الحرية
Rotational	الدورانية
Translational	الانتقالية
Vibration	الاهتزازية
Diffusion	انتشار
Distribution	توزيع
Effusion	أندفاق
Elastic	مرن
Elastic Collision	تصادم مرن
Excluded Volume	حجم مستثنى
Exponential	اسى
Exponential Factor	عامل اسى
Glancing Collision	تصادم انحرافى

Head On Collision	تصادم رأسى
Horizontal Point Of inflection	نقطة الالتواء الافقيه
Kinetic Molecular theory	نظرية جزيئية حركية
Low Of Corresponding states	قانون الحالات المناظرة
Linear Molecule	جزيئية خطية
Mean free Path	معدل الممر الحر
Model	نموذج
Molecules	جزئيات
Motion	حركة
Non-Ideal Behavior	سلوك غير مثالى
Numerical Values	قيم عدديدة
Real Gases	غازات حقيقه
Root mean square velocity	جذر تربيعى لمعدل ربع السرعة
Speed	انطلاقه
Speed Average	معدل انطلاقه
Kilocalorie	السعر الكبير
Measurement	قياس
Thermal changes	التغيرات الحرارية
Insulated	اناء معزول
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Electrical heater	مسخن كهربائى
Electrical energy	طاقة كهربائية
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Internal energy	طاقة داخلية

Heat Content or Enthalpy	المحتوى الحرارى
Products	نواتج
Reactants	متفاعلات
Thermochemical equations	المعادلات الثيرموكيميائية
Reverse reaction	تفاعل مضاد
Heat Summation	المجموع الحرارى
Heat of Formation	حرارة التكوين
Rhombic	معينى
Monoclinic	منشورى
Heat of Combustion	حرارة الاحتراق
Accelerator	مسرع للتفاعل
Spontaneous	تلقائى
Surroundings	وسط
Isolated System	نظام معزول
Closed System	نظام مغلق
Open System	نظام مفتوح
State Functions	دوال حالة
Heat of Combustion	حرارة الإحتراق
Heat of solution & Dilution	حرارة الذوبان والتخفيف
Hydration	الاماءة
Neutralization	التعادل
Work done	الشغل المبذول
Standard Conditions	الظروف القياسية
Disorder	عدم الانتظار

Quantum mechanics	ميكانيكا الكم
Free Energy	الطاقة الحرة
Concentration	التركيز
Electron affinity	القابلية للالكترونات
Rate	معدل
Molecularity	الجزيئية
Unimolcular	أحادى الجزيئية
Bimolecular	ثنائية الجزيئية
Termolecular	ثلاثى الجزيئية
Zero Order	الرتبة صفر
First Order	الرتبه الاولى
Specific rate	المعدل النوعى
Specific velocity constant	ثابت السرعة النوعى
Intercept	نقطة تقاطعه
Second Order	الرتبة الثانية
Third Order	الرتبة الثالثة
Pseudo- molecular reaction	التفاعلات الجزيئية الكاذبة
Reversible reaction	تفاعلات متعاكسة
Parallel reaction	تفاعلات متوازيه
Temperature coefficient	المعامل الحرارى
Alternative method	الطريقة التبادلية
Graphical method	طريقة الرسم البيانى
Oswald's Isolation method	طريقة العزل لأوستفالد
Catalysis	الحفز

Catalyst	عامل الحفز
Homogeneous	متجانس
Heterogeneous	غير متجانس
Inlrmediate Compound	مركب وسط
Poisoning	تسمم
Promoters	مواد منشطه
Autocatalysis	الحفز الذاتى
Absorbed light	ضوء ممتص
Absorption Coefficient	معامل الامتصاص
Absorption Position	موقع الامتصاص
Absorption Spectrum	طيف الامتصاص
Anharmonic oscillator	مهتز غير توافقى
Antibonding Orbital	مدار مضاد لارتباط
Band Spectrum	طيف بحزمة واحدة
Bond Strength	قوة الرابطة
Continuous absorption	الامتصاص المستمر
Defects	تشوهات
Donor	مانح
Deactivation	تثبيط
Excited	مهيج (مثار)
Energy level	مستوى الطاقة
Electronic Configuration	ترتيب الكترونى
Energy Transfer	انتقال الطاقة
Emulsion	مستحلب

Free Energy	طاقة حرة
Fluorescence	فلورة
Free radical	شق حر
Flash photolysis	تحلل ضوئى وميضى
Filter	مرشح
Grand state	الحالة الاساسية
Grating	حز
Harmonic oscillator	مهتز توافقى
Incident light	ضوء ساقط
Internucllar distance	المسافة بين نواتين
Intensity of light	شـــدة الضوء
Internal conversion	تحول داخلى
Intersystem crossing	عبور بين المنظومات
Initiation step	خطوة الشروع
Mono-chromatic light	ضوء ذو طول موجى واحد
Molar absorption coefficient	معامل الامتصاص المولارى
Minimum	النهاية الصغرى
Nuclear motion	حركة نووية
Photochemical	كيميائى ضوئى
Photochemistry	كيمياء ضوئية
Primary process	عملية أولية
Parabola	قطع مكافىء
Phosphorescence	فسفرة
Photocell	خلية ضوئية

Photon	فوتون
Quantum	كونتم
Quenching	اخماد
Quencher	مخمد
Restoring force	قوة الاسترجاع
Rotational level	مستوى دوران
Radiative process	عملية اشعاعية
Selectivity	اختيارية
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائى
Secondary process	عملية ثانوية
Spin Multiplicity	تعددية البرم
Singlet state	حالة احادية
Sensitization	تحسس
Spin	برم
Steedy state	حالة الاطراد
Stabilizer	عامل استقرار
Sub- image	صورة جزيئية
Transmitted light	ضوء خارج
Thermal reaction	تفاعل حرارى
Triplet state	حالة ثلاثية
Thermostate	منظم حرارة
Vibrational motion	حركة اهتزازية
Vibrational Frequency	تردد الاهتزاز
Wave Length	طول موجى

Wave number	عدد موجى
Amalgam	مملغم
Anode	آنود
Buffer solution	محلول منظم
Calomel electrode	قطب الكالوميل
Cathode	كاثود
Ceramic	خزفى
Decomposition Voltage	جهد التحلل
Electrolyte	الكتروليت
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربية
Flake	قشرة
Flexibility	مرونة
Fuel cell	خلية وقود
Galvanic cell	خلية جلفانية
Insulator	عازل
Mobility	حركية
Over voltage	الجهد الزائد
Polarization	استقطاب
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Salt Bridge	حبر ملحى
Semi – Conductor	شبه موصل
Standard cells	خلية قياسية
Strength	متـــانه
Switch	مفتاح

Corrosion	تآكل
Corrosion Inhibitors	مانع التآكل
Galvanic Corrosion	تآكل جلفانى
Pitting Corrosion	تآكل تنقزى
Glass electrode	قطب زجاجى
Hydrogen electrode	قطب الهيدروجين
Standard Potentiale	الجهد القياسى
Liquid Junction	اتصال سائل
Application	تطبيقات
Metal Electrode	أقطاب معدنية
Amalgam Electrode	أقطاب مملغمة
Gaseous Electrode	أقطاب غازية
Galvanic cell	خلية جلفانية
Standard cell	خلية قياسية
Electromotive Series	السلسلة الكهروكيميائية
Conductance	التوصيل
Resistance	المقاومة
Current	تيار
Dielectric constant	ثابت العزل
Electric Field intensity	شدة المجال الكهربى
Electrolytic dissociation	التفكك الالكتروليتى
Ionization Theory	نظرية التآين
Elctromolive Force	القوة الدافعة الكهربية
Equivalent Conductance	التوصيل المكافئ

Ionization potential	جهد التآين
Potential	جهد
Ion - association	التجمع الايونى
Degree of dissociation	درجة التفكك
Transport numbers	أعداد الانتقال
The charge density	كثافة الشحنة
Anode and cathode	القطب الموجب والسالب
Colloidal	غروية
True solution	محلول حقيقى
Suspension	عالق
Interface	السطح البينى
Disperse phase	طور التشتت
Dispersion Medium	وسط التشتت
Foam	الرغوة
Emulsion	مستحلب
Colloidal sol	الصول الفردى
Lyophilic sol	الصول اللايوفيلى
Hydrophilic sol	الصول الهيدروفيلى
Lyophobic sol	الصول اللايوفوبي
Hydrophobic sol	الصول الهيدروفوبي
Tyndall effect	تأثير تندال
Electrophoresis	الالكتروفوريتية
Elastic Gel	الجل المرن

Non - Elastic Gel	الجل الغير المرن
Silica Gel	السليكاجل
Swelling	الابتلاع
Emulsions	المستحلبات
Droplet	قطيرة
Outer phase	الطور الخارجى
Inner phase	الطور الداخلى
Emulsifying Agent	عامل الاستحلاب
Polar groups	مجاميع قطبية
Detergents	منظفات
Casein	كازايين
Anionic Detergents	آنيونيا
Aerosol	الايروسول
Adsorbent	المادة المازة
Two Dimensional	بعدين
Initial slope	الميل الابتدائى
Peptizition	الببتزة (التجزئة)
Dialyses	طريقة الفصل الغشائى
Electro Osmosis	الالكتروأسموزيز
Streaming Potential	جهد التدفق
Sedimentation Potential	جهد الترسيب
Brownian Movement	الحركة البروانيه
Protective colloids	الغرويات الواقية
Curd formation	تخثر اللبن

Activated complex	معقد نشط
Active centers	مراكز فعالة
Carrier	حامل
Catalyst	عامل حافز
Cracking	تحطيم
Cracks	شقوق
Crystal Defect	عيب بلورى
Dislocation	انخلاع
Fouling	اتساخ
Interstitial	بينى
Poisoning	تسمم
Pores	مسافات
Promoter	مرقى
Retardation	إعاقه
Sintering	تلبد
Support	سند
Supported	مسند

الملاحق

" الملاحــق "

جدول (1) بعض الثوابت الفيزيائية

بوحدات SI

الثابت	الرمز	القيمة والوحدة
سرعة الضوء	c	2.998×10^{8} ms^{-1}
شحنة الإلكترون	e	1.602×10^{-19} coloumb
كتلة الإلكترون	m_e	9.109×10^{-31} kg .
قوة التجاذب	G	1.660×10^{-11} Nm^{2} kg.
كتلة البروتون	mp	1.6605×10^{-27} kg .
ثابت بولتزمان-ستيفان	δ	5.669×10^{-8} $W\ m^{-2}\ K^{-4}$
ثابت بولتزمان	$K = R/NA$	1.381×10^{-23} JK^{-1}
ثابت بلانك	h	6.626×10^{-34} J . S
ثابت أفوجادرو	NA	6.023×10^{23} mol^{-1}
ثابت فاراداي	F	9.649×10^{4} $C\ mol^{-1}$
ثابت الغاز	R	8.314 $JK^{-1}\ mol^{-1}$

جدول (2) معاملات التحويل

الكمية	الكمية	تعريفها بوحدات SI
الطول	أنجشتروم A	10^{-10} m = 10^{-1}nm
الحجم	اللتر L	10^{-3} m^{-3} = dm^{3}
الضغط	ضغط الجو atms	1.013×10^{5} Nm^{-2}
	ملم زئبق mm Hg	1.333×10^{2} Nm^{-2}
طاقة التنشيط	سعر Cal	4.184 J
درجة الحرارة	درجة مئوية $C^{\cdot}$	T = (t + 273.15) K
النتروجية	بواز P	100^{-1} $Kg\ m^{-1}\ S^{-1}$
التركيز	مول لترا	10^{3} $mol\ m^{-3}$ = $mol\ dm^{-3}$

جدول (3) بعض الثوابت وتعريفها
بنظام SI

الكمية	رمزها	الوحدة		تعريفها بوحدات SI
القوة	F	نيوتن	N	$kgm\ s^{-2} = J\ .\ m^{-1}$
الضغط	P	باسكال	Pa	$kgm^{-1}\ S^{-2} = N\ .\ m^{-2}$
الطاقة	E	جول	J	$kgm^{2}\ S^{-2}$
القدرة	P	واط	W	$kgm^{2}\ S^{-3} = J\ S^{-1}$
الشحنة الكهربية	Q	كولوم	C	$A\ .\ S$
فرق الجهد الكهربي	V	فولت	V	$kg\ m^{2}\ S^{-3}\ A^{-1} = JA^{-1}S^{-1}$
المقاومة الكهربية	R	أوم	Ω	$kg\ m^{2}\ S^{-3}\ A^{-2} = V\ .\ A^{-1}$
التوصيل الكهربي	Ć	سيمنس	S	$A^{2}\ S^{2}m^{-2}\ kg^{-2} = As\ V^{-1}$
السعة الكهربية	C	فراد	F	$A2S4kg\text{-}1m\text{-}2 = A\ V^{-1}$
التردد		هرتز	Hz	S^{-1}
الأنترولي	s		-	$JK^{-1}mol^{-1}$
معدل السرعة	r	-	-	$mol\ m^{-3}\ S^{-1}$
ثابت معدل السرعة	k	-	(n + 1)	$M^{3n}mol^{-n}\ S^{-1}$
طاقة التنشيط	E	عند الرتبة	-	$Jmol^{-1}$
معدل سرعة التصادم	Z	-	-	$m^{-3}\ S^{-1}$
منتوج الكم	Φ	-	-	بدون وحدة

جدول (4) قيم التوصيل الأيوني المكافئ

لبعض الأيونات في الماء عند 25 مْ

λ_o^-	الأيون	λ_o^+	الأيون
197.8	OH^-	**349.8**	H^+
76.35	Cl^-	**38.66**	Li^+
78.20	Br^-	**50.10**	Na^+
76.0	I^-	**73.52**	K^+
71.34	NO_3^-	**77.80**	Rb^+
55.84	BrO_3^-	**77.30**	Cs^+
40.75	IO_3^-	**62.1**	Ag^+
67.3	ClO_4^-	**73.5**	NH_4^+
40.9	Ac^-	**74.7**	Tl^+
55.4	F^-	**53.06**	Mg^{2+}
54.5	IO_4^-	**59.50**	Ca^{2+}
64.6	ClO_3^-	**50.46**	Sr^{2+}
54.6	HCO_2^-	**63.64**	Ba^{2+}
44.5	$HOCO_2^-$	**54**	Cu^{2+}
39.8	$ClCH_2CO_2^-$	**53.7**	Ni^{2+}
41.8	$CNCH_2CO_2^-$	**53.5**	Co^{2+}
35.8	$C_2H_5CO_2^-$	**53.1**	Mn^{2+}
32.6	$C_2H_7CO_2^-$	**59.0**	Zn^{2+}
40.2	$HCO_2CO_2^-$	**52.7**	Cd^{2+}
32.3	Benzoate	**69.45**	Pb^{2+}
74.15	Ox^{2-}	**69.6**	La^{3+}
80.0	SO_4^{2-}	**69.35**	Nd^{3+}
99.1	$Fe(CN)_6^{3-}$	**69.9**	Ce^{3+}
83.6	$P_3O_9^{3-}$	**99.2**	$Co(NH_3)_6^{3+}$
1113.1	$Fe(CN)_6^{4-}$	**44.9**	$N(CH_3)_4^+$
93.7	$P_4O_{12}^{4-}$	**32.6**	$N(C_2H_5)_4^+$

جدول (5) قيم التوصيل الأيوني المكافئ
لبعض الأيونات في الميثانول عند25 مْ

λ_o^-	الأيون	λ_o^+	الأيون
40.2	F^-	**143**	H^+
52.35	Cl^-	**39.5**	Li^+
56.5	Br^-	**45.6**	Na^+
61	I^-	**53**	K^+
61	No_3^-	**57.4**	Rb^+
70	ClO_4^-	**62.3**	Cs^+
60	CNS^-	**50.3**	Ag^+
36.5	PH_4B^-	**60.5**	Tl^{+4}
47	picrate$^-$	**59**	NH_4^+
		69	Me_4N^+
		45	Et_4N^+
		44	$n\text{-}Pr_4N^+$
		39.4	$n\text{-}Bu_4N^+$
		57.6	Mg^{2+}
		60	Ca^{2+}
		59	Sr^{2+}
		60	Ba^{2+}
		59.6	Zn^{2+}
		57.4	Cd^{2+}

جدول (6) بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات الإلكتروليتية عند 25مْ

المذيب	الكثافة	ثابت العزل	اللزوجة
الماء	0.99707	78.5	0.00893
الكحول المثيلي	0.7866	32.6	0.00545
الكحول الإثيلي	0.7851	24.3	0.0109
البنزين	0.8737	2.3	0.0060
الدايوكسات	1.0280	2.2	0.01196
ثنائي كلوريد الأثيلين	1.2453	10.1	0.00785
البيريدين	0.9779	12.0	0.00882
الأسيتون	0.7845	20.7	0.00304
النيتروبنزين	1.1986	34.5	0.01811
الفورمالدهيد	1.1292	109.0	0.0330
حامض الكبريتيك	1.8255	110.0	0.2454

المراجع

" المراجع "

1- **الكيمياء الفيزيائية** جوردن بارد – الدار الدولية للنشر والتوزيع – دار ماكجروهيل للنشر **1990** م .

2- **الكيمياء الفيزيائية** أ . د . أحمد محمد عزام – الدار الدولية للنشر والتوزيع **1991** م .

3- **الكيمياء الفيزيائية** د . صبحي خميس علوان وآخرون – جامعة الموصل 1983 م

4- **الكيمياء الفيزيائية** ف . كيرييف – دار مير للطباعة والنشر 1980 م

5- **الكيمياء الفيزيائية – مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية** أ . د . علي عبد الحسين سعيد – جامعة البصرة 1980

6- **الكيمياء الفيزيائية الحركية** د . محسن البيرماني وآخرون – جامعة بغداد 1984

7- **الكيمياء الحركية والكهربية** أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار النشر للجامعات 2003 م

8- **الحرارة والديناميكا الحرارية** مارك د.زيمانسكي . دار ماكجروهيل للنشر 1981 م

9- **الكيمياء الكهربية** د . جلال محمد صالح . جامعة دمشق 1977م

10- **كيمياء الحفز والسطوح** أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار النشر للجامعات 2004 م

11- **أساسيات الكيمياء العامة** د . سمير المدني . دار الفجر للنشر والتوزيع 1997 م

12- **الكيمياء العامة** د . عادل جرار وآخرون . دار الضياء للنشر 1992 م

13- **الكيمياء العامة** د . عباس العوضي وآخرون . 1988 م

14- **مبادئ الكيمياء العامة** أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع 2004 م

15- **الديناميك الكيميـائي والكيمياء الضوئية** د . جلال محمد صالح . جامعة بغداد 1982

16- **الأيونات في المحلول** د . طارق عبد القاظم . جامعة البصرة 1983م

17- **ميكانيكا الكم في الكيمياء** د . مسلم عبد محمد. جامعة الموصل 1984م

18- **تجارب في الكيمياء غير العضوية والتحليلية والفيزيائية**

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع 2004 م

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويات

الصفحة

الصفحة

* الباب الثاني : الديناميكا الحرارية

الصفحة

* الباب الثالث : الكيمياء الحرارية

الصفحة

* الباب الرابع : الكيمياء الحركية :

الصفحة

* الباب الخامس : الكيمياء الضوئية

الصفحة

* الباب السادس : الكيمياء الكهربية

الصفحة

* الباب السابع : الكيمياء الغروية

الصفحة

* الباب الثامن : كيمياء الحفز

الصفحة

* الباب التاسع : كيمياء السطوح

الصفحة

الصفحة

* الباب العاشر : كيمياء المحاليل

الصفحة